

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2005-309421

(43)Date of publication of application : 04.11.2005

(51)Int.Cl. G03F 7/039

G03F 7/004

H01L 21/027

(21)Application number : 2005-088353 (71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 25.03.2005 (72)Inventor : SASAKI TOMOYA

(30)Priority

Priority number : 2004089679 Priority date : 25.03.2004 Priority country : JP

(54) POSITIVE RESIST COMPOSITION AND PATTERN FORMING METHOD USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To solve the problems of a performance improving technique in microfabrication of a semiconductor element with a high energy line, an X-ray, an electron beam or EUV light, and to provide a positive resist composition which simultaneously satisfies high sensitivity, high resolution, a good pattern shape and good line edge roughness.

SOLUTION: The positive resist composition contains a compound of a specific structure containing a group which produces an alkali-soluble group by the action of an acid in an amount of ≥ 50 mass% based on the solid content of the resist composition, and also contains a compound which generates an acid by the action of

an actinic ray or a radiation.

*** NOTICES ***

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]

(T) Contain at least two or more acidolysis nature groups in one molecule, and it consists of an aromatic ring, an alkylene chain, or a cyclo alkylene chain, A positive resist composition more than 50 mass %'s containing a compound to which solubility to an alkali developing solution increases by operation of acid among solid content of a resist composition, and containing further a compound which generates acid by operation of (B) active light or radiation.

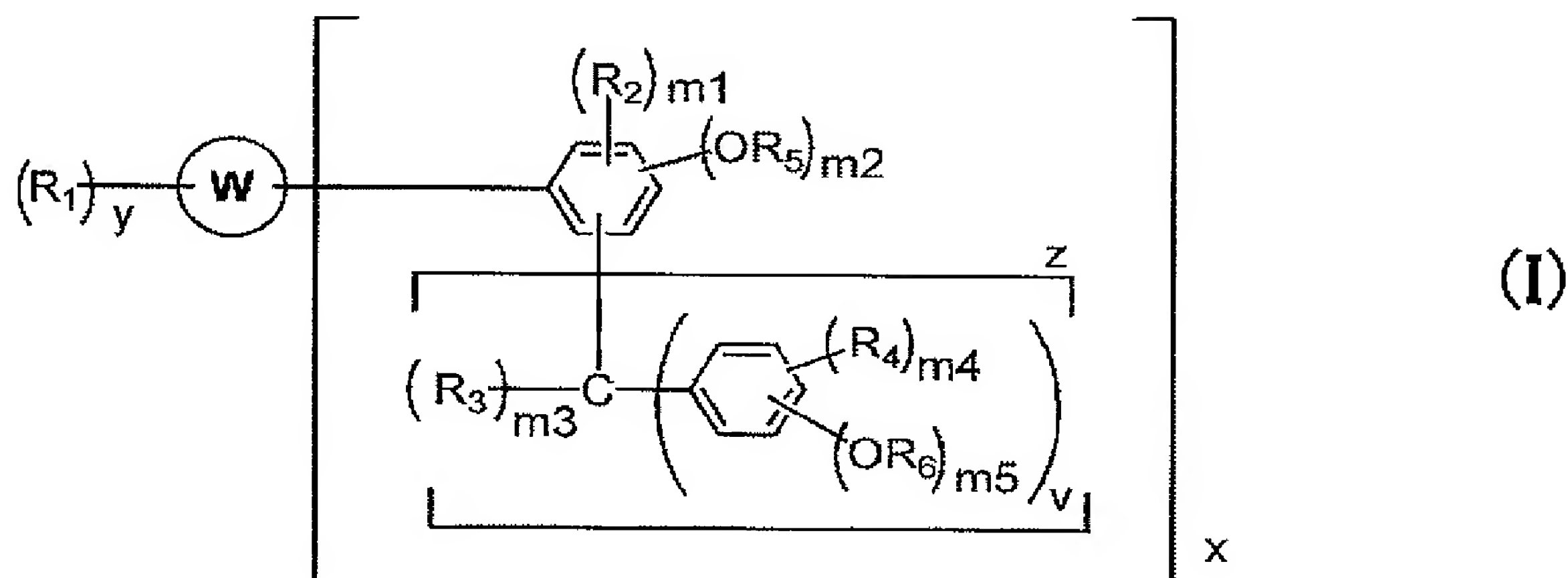
However, a compound (T) to which solubility to an alkali developing solution increases by operation of acid does not contain carixarene.

A compound (T) to which solubility to an alkali developing solution increases by operation of acid is not polymer.

[Claim 2]

(T) The positive resist composition according to claim 1, wherein a compound to which solubility to an alkali developing solution increases by operation of acid of an ingredient is a compound shown by following general formula (I).

[Formula 1]



Inside of general formula (I),

R_1 , R_2 , R_3 , and R_4 express a hydrogen atom, an alkyl group, or a cycloalkyl group independently respectively. Two or more R_1 may join together and a ring may be formed. Two or more R_2 may join together and a ring may be formed. Two or more R_3 may join together and a ring may be formed. Two or more R_4 may join together and a ring may be formed. Two or more R_1 , R_2 , R_3 , and R_4 may be mutually the same, or may differ from each other.

Respectively, independently, R_5 and R_6 express a hydrogen atom and an organic group, may be mutually the same, or may differ. [of two or more R_5 and R_6] At least two of two or more R_5 and R_6 are acidolysis nature groups.

W expresses a single bond, straight chain shape, a branched state or annular alkylene group, an allylene group, and the basis that consists of such arbitrary combination.

x expresses a positive integer.

y expresses zero or more integers, and y is 0 when W is a single bond.

z expresses zero or more integers.

v expresses zero or more integers.

m_1 , m_3 , and m_4 express a positive integer.

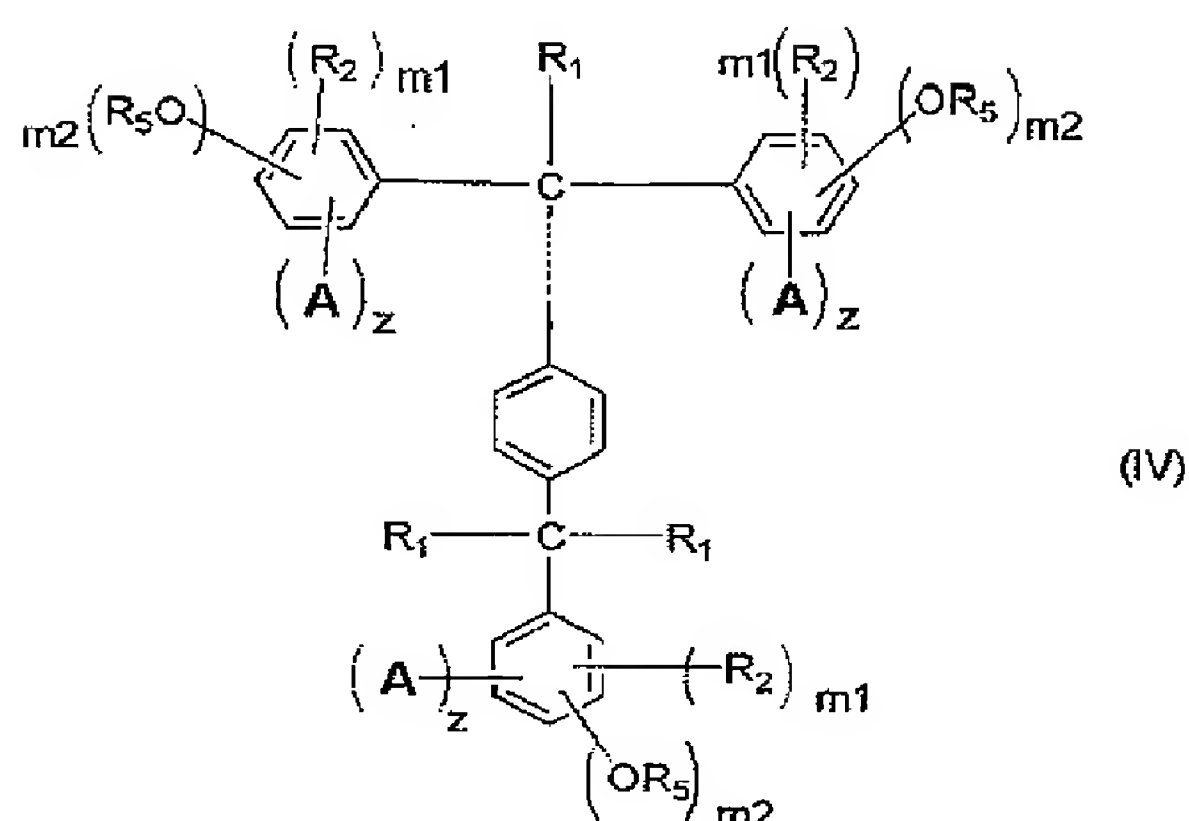
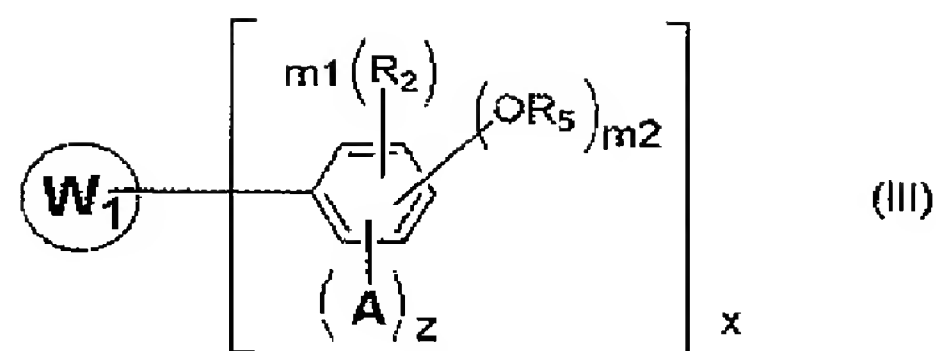
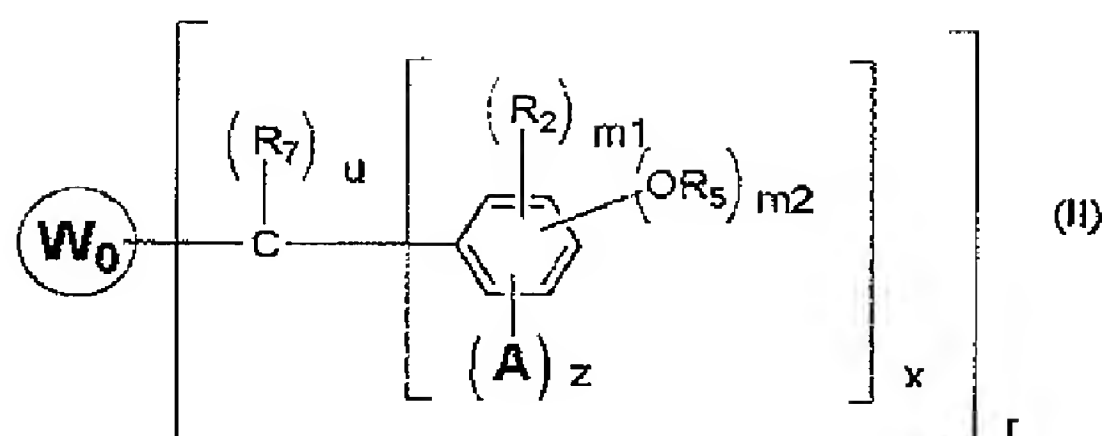
m_2 and m_5 express zero or more integers. However, $m_1 + m_2 + z = 5$, $m_3 + v = 3$, $m_4 + m_5 = 5$, and $m_2 + m_5 \geq 2$ is filled.

[Claim 3]

The positive resist composition according to claim 2, wherein a compound expressed with general formula (I) is a compound expressed with either following general formula

(II) – (IV).

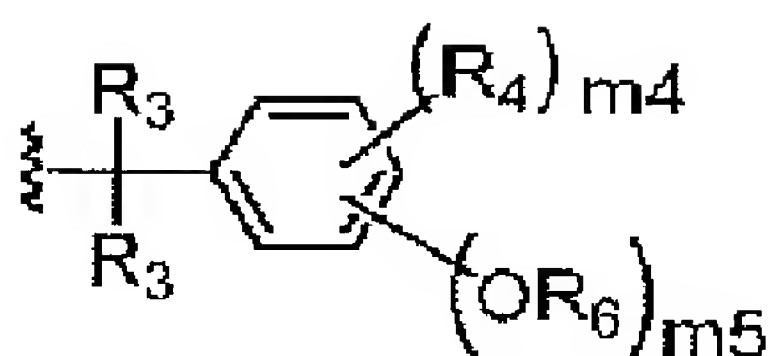
[Formula 2]



Inside of general formula (II) – (IV),

 R_1 , R_2 , R_5 , R_6 , x , z , $m1$, and $m2$ are synonymous with them in general formula (I). R_7 expresses a hydrogen atom, an alkyl group, or a cycloalkyl group. Two or more R_7 may join together and a ring may be formed. Two or more R_7 may be mutually the same, or may differ. u expresses a positive integer. However, it is $u+x=3$. r expresses a positive integer. W_0 expresses an allylene group. W_1 expresses a single bond, an alkylene group, or a cyclo alkylene group. A expresses the following structure.

[Formula 3]



R_3 , R_4 , R_6 , m_4 , and m_5 are synonymous with them in general formula (I) among a formula.

[Claim 4]

(T) The positive resist composition according to any one of claims 1 to 3 in which content of a compound to which solubility to an alkali developing solution increases by operation of acid of an ingredient is characterized by being more than 60 mass % to the solid content whole quantity of a resist composition.

[Claim 5]

A pattern formation method including a process of forming a photosensitive film, and exposing and developing this photosensitive film with the positive resist composition according to any one of claims 1 to 3.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[Field of the Invention]

[0001]

This invention relates to the positive resist composition used suitably for super-micro lithography processes, such as very large scale integration and manufacture of a high capacity microchip, or other photofabrication processes. It is related with the positive resist composition which can be used conveniently for micro processing of the semiconductor device using an electron beam, X-rays, and EUV light in more detail about the positive type photoresist which was made highly minute using an electron beam, X-rays, EUV light, etc. and which can carry out pattern formation.

[Background of the Invention]

[0002]

Conventionally, in the manufacturing process of semiconductor devices, such as IC and LSI, micro processing by the lithography using a photoresist composition is

performed. In recent years, super-minute pattern formation of a submicron region or a quarter micron field is increasingly required with high integration of an integrated circuit. following on it -- an exposure wavelength -- i line from g line -- further -- KrF excimer laser light -- the tendency of short wavelength formation is expected to say. Development is also following now an electron beam, X-rays, or lithography that used EUV light besides the excimer laser beam.

[0003]

especially -- electron-beam lithography -- the next generation -- or it is positioned as a generation's pattern formation art one after another, and a positive resist of high sensitivity and high resolution nature is desired. Especially, for shortening of wafer processing time, although high sensitivity-ization is a very important technical problem, In the positive resist for electron beams, if it is going to pursue high sensitivity-ization, not only the fall of resolution but aggravation of line edge roughness takes place, and development of the resist which satisfies these characteristics simultaneously is desired strongly. Here, since the pattern of resist and the edge of a substrate interface originate in the characteristic of resist and are irregularly changed in the direction vertical to a line direction, line edge roughness means that edge is visible to unevenness, when a pattern is seen from right above. The yield is reduced, in order for this unevenness to be transferred by the etching process which uses resist as a mask and to degrade an electrical property. In super-minute regions of 0.25 micrometer or less, especially line edge roughness has been a very important improvement technical problem. It is dramatically important for high sensitivity, high resolution nature and good pattern shape, and good line edge roughness how this is simultaneously satisfied by having a relation of a trade-off. It has been an important technical problem to reconcile high sensitivity, high resolution nature, etc. similarly in the lithography using X-rays or EUV light furthermore, and these solutions are required.

[0004]

The chemical amplification type resist which mainly used the acid catalyzed reaction from a viewpoint of high-sensitivity-izing as resist suitable for the lithography process using this electron beam, X-rays, or EUV light is used, Insoluble to an alkaline aqueous solution as the main ingredients in a positive resist or it is poorly soluble, The phenolic polymer (it abbreviates to phenolic acidolysis nature resin hereafter) which has the character which becomes meltable to an alkaline aqueous solution by operation of acid, and the chemical amplification type resist composition which consists of acid generators are used effectively.

[0005]

About these electron beams, X-rays, or the positive resist for EUV, The phenol system compound derivative which has a specific structure as phenolic acidolysis nature resin, for example. The carixarene which has (for example, the patent documents 1 – three references), and a specific structure. The resist composition using the phenol system dendrimer (for example, refer to patent documents 7) which makes a mother nucleus (for example, the patent documents 4 and five references), a calyx resorcinol arene (for example, the patent documents 5 and six references), and a calyx resorcinol arene is indicated.

[0006]

However, in any of these combination, the actual condition is that the high sensitivity in super-minute regions, high resolution nature, good pattern shape, and good line edge roughness are simultaneously unsatisfying.

[0007]

[Patent documents 1] JP,10-83073,A

[Patent documents 2] JP,2000-305270,A

[Patent documents 3] JP,2003-183227,A

[Patent documents 4] JP,10-120610,A

[Patent documents 5] JP,11-322656,A

[Patent documents 6] JP,2003-321423,A

[Patent documents 7] JP,10-310545,A

[Description of the Invention]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

[0008]

The purpose of this invention is to solve the technical problem of the performance improvement technique in micro processing of the semiconductor device which uses a high energy beam, X-rays, an electron beam, or EUV light, It is in providing the pattern formation method using the positive resist composition and it which satisfy simultaneously high sensitivity, high resolution nature, good pattern shape, and good line edge roughness.

[Means for Solving the Problem]

[0009]

This invention persons attained with a positive resist composition containing a compound to which solubility to an alkali developing solution increases by operation of specific acid, as a result of inquiring wholeheartedly. A positive resist composition concerning this invention is the following composition.

[0010]

(1) At least two or more acidolysis nature groups are contained in the (T) one molecule, A compound which it becomes from an aromatic ring, an alkylene chain, or a cyclo alkylene chain and to which solubility to an alkali developing solution increases by operation of acid Inside of solid content of a resist composition, A positive resist composition more than 50 mass %'s containing, and also containing a compound which generates acid by operation of (B) active light or radiation.

However, a compound to which solubility to an alkali developing solution increases by operation of acid does not contain carixarene.

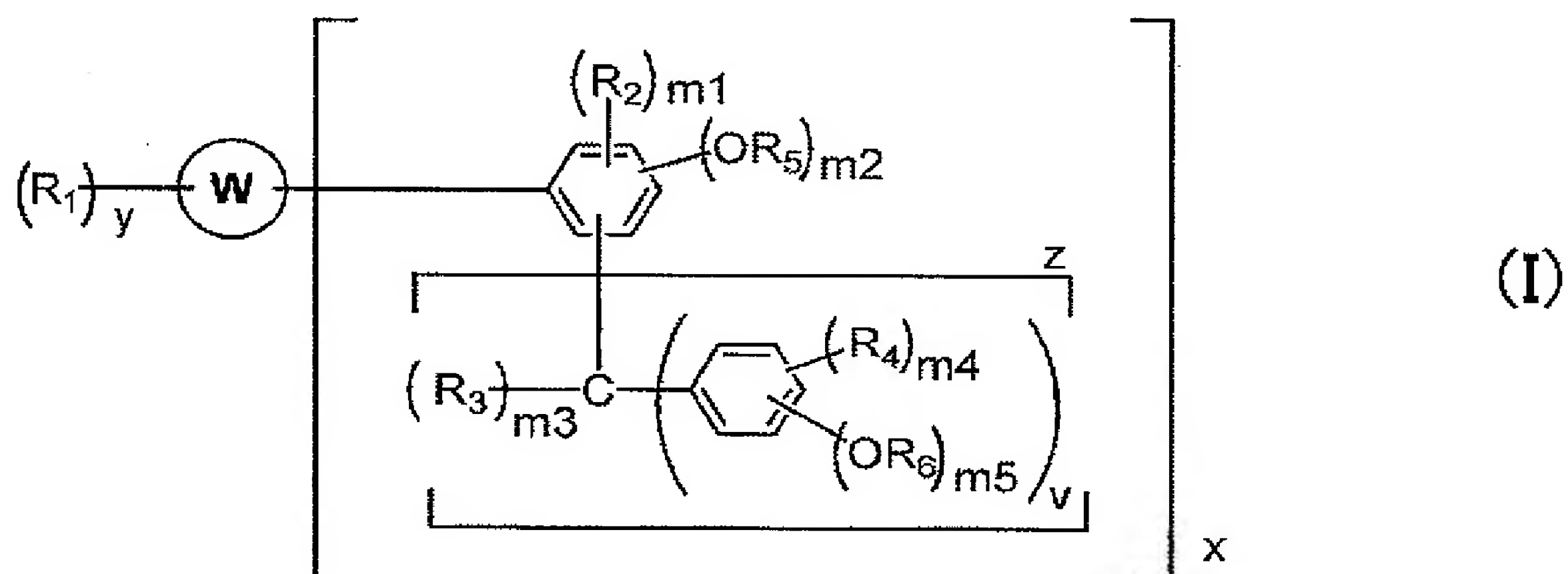
A compound (T) to which solubility to an alkali developing solution increases by operation of acid is not polymer.

[0011]

(2) A positive resist composition given in the above (1), wherein a compound to which solubility to an alkali developing solution increases by operation of acid of the (T) ingredient is a compound shown by following general formula (I).

[0012]

[Formula 1]



[0013]

Inside of general formula (I),

R_1 , R_2 , R_3 , and R_4 express a hydrogen atom, an alkyl group, or a cycloalkyl group independently respectively. Two or more R_1 may join together and a ring may be formed. Two or more R_2 may join together and a ring may be formed. Two or more R_3

may join together and a ring may be formed. Two or more R_4 may join together and a ring may be formed. Two or more R_1 , R_2 , R_3 , and R_4 may be mutually the same, or may differ from each other.

Respectively, independently, R_5 and R_6 express a hydrogen atom and an organic group, may be mutually the same, or may differ. [of two or more R_5 and R_6] At least two of two or more R_5 and R_6 are acidolysis nature groups.

W expresses a single bond, an alkylene group or a cyclo alkylene group, an allylene group, and a basis that consists of such arbitrary combination.

x expresses a positive integer.

y expresses zero or more integers, and y is 0 when W is a single bond.

z expresses zero or more integers.

v expresses zero or more integers.

m_1 , m_3 , and m_4 express a positive integer.

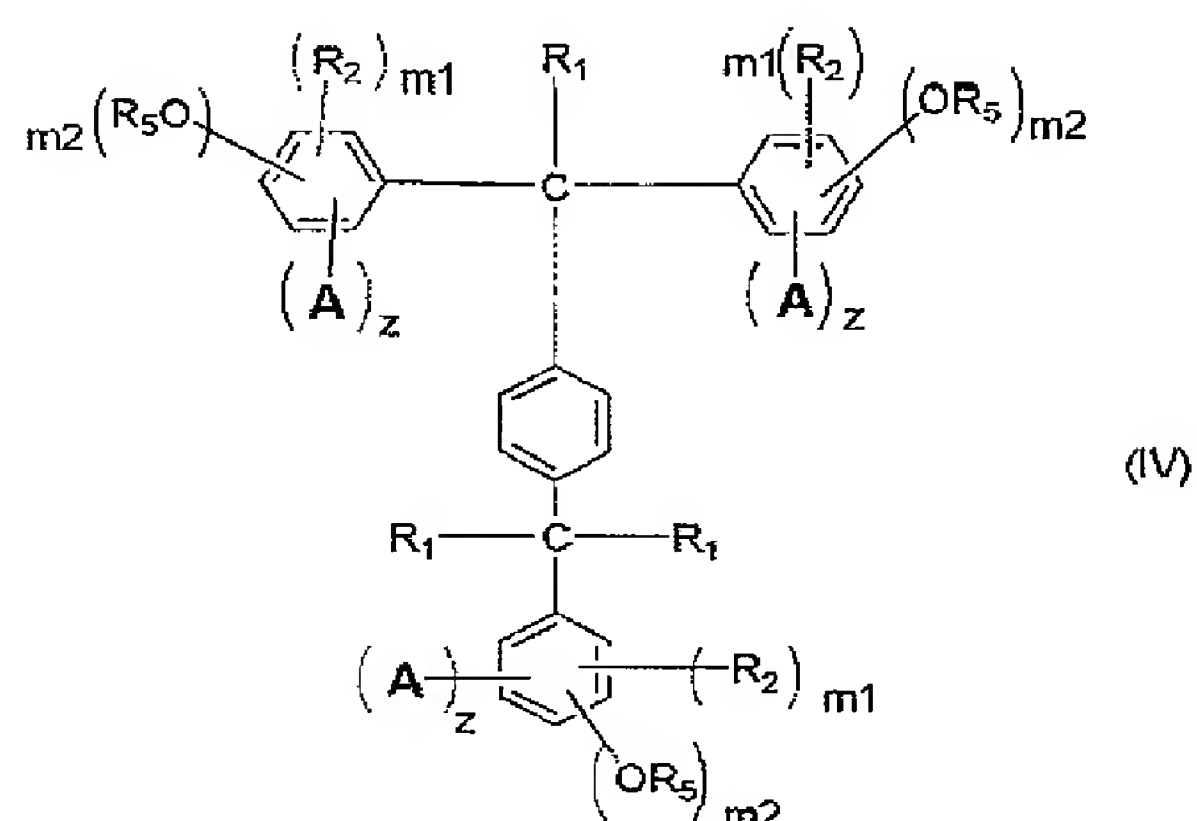
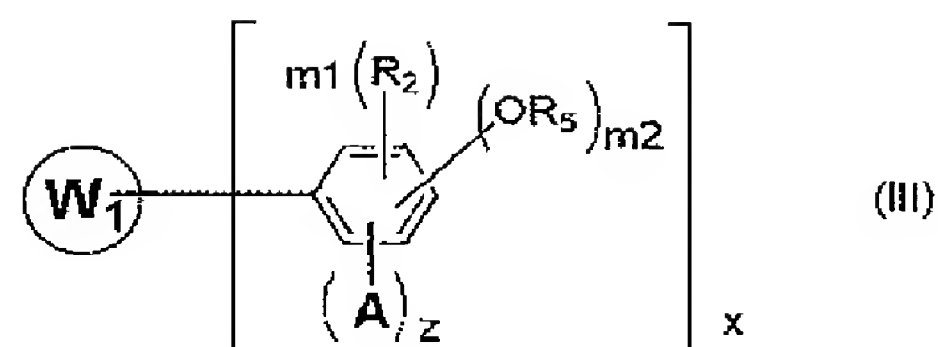
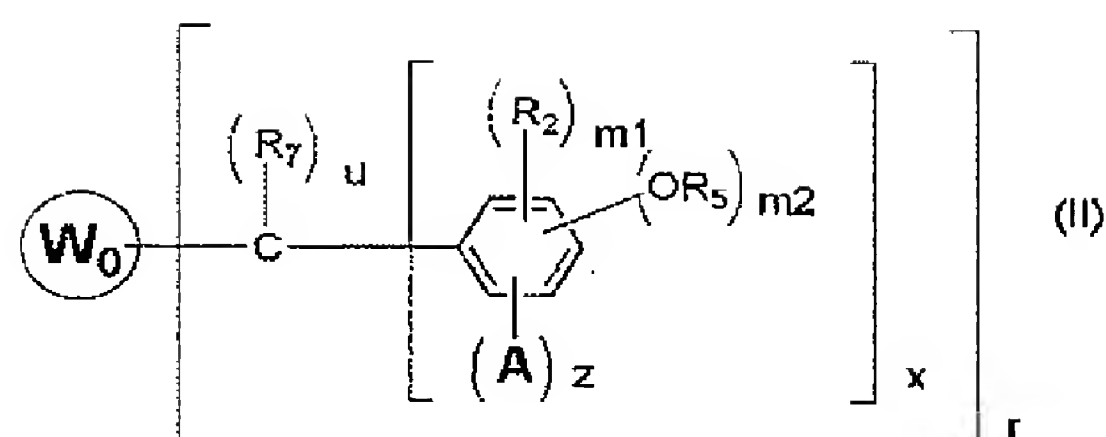
m_2 and m_5 express zero or more integers. However, $m_1+m_2+z=5$, $m_3+v=3$, $m_4+m_5=5$, and $m_2+m_5 \geq 2$ is filled.

[0014]

(3) A positive resist composition given in the above (2), wherein a compound expressed with general formula (I) is a compound expressed with either following general formula (II) – (IV).

[0015]

[Formula 2]



[0016]

Inside of general formula (II) - (IV),

R₁, R₂, R₅, R₆, x, z, m1, and m2 are synonymous with them in general formula (I).

R₇ expresses a hydrogen atom, an alkyl group, or a cycloalkyl group. Two or more R₇ may join together and a ring may be formed. Two or more R₇ may be mutually the same, or may differ.

u expresses a positive integer. However, it is $u+x=3$.

r expresses a positive integer.

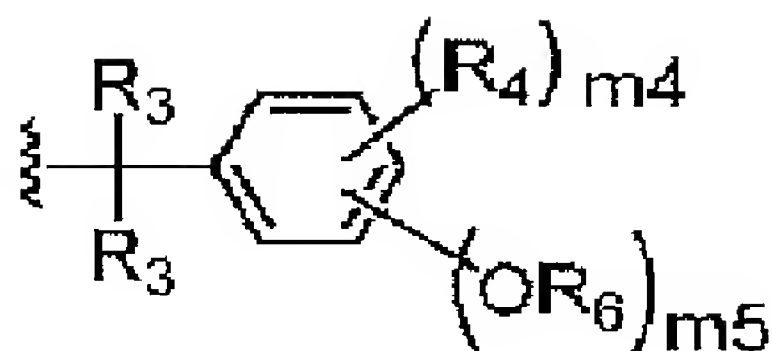
W_0 expresses an allylene group.

W₁ expresses a single bond, an alkylene group, or a cyclo alkylene group.

A expresses the following structure.

[0017]

[Formula 3]



[0018]

R_3 , R_4 , R_6 , m_4 , and m_5 are synonymous with them in general formula (I) among a formula.

[0019]

(4) A positive resist composition given in either of above-mentioned (1) – (3) to which content of a compound to which solubility to an alkali developing solution increases by operation of acid of the (T) ingredient is characterized by being more than 60 mass % to the solid content whole quantity of a resist composition.

(5) A positive resist composition given in either of above-mentioned (1) – (4) containing resin furthermore.

(6) A positive resist composition given in either of above-mentioned (1) – (5) being able to add an organic base nature compound furthermore.

(7) A positive resist composition given in either of above-mentioned (1) – (6) being able to add a surface-active agent furthermore.

(8) A positive resist composition given in either of above-mentioned (1) – (7), wherein an acid generator of the (B) ingredient is a compound which generates organic sulfonic acid.

(9) A positive resist composition of the above-mentioned (8) statement containing an acid generator which furthermore generates carboxylic acid.

(10) The above (1) Pattern formation method including a process of forming a photosensitive film, and exposing and developing this photosensitive film with a positive resist composition given in either of – (9).

[Effect of the Invention]

[0020]

It is solving the technical problem of the performance improvement technique in micro processing of the semiconductor device which uses a high energy beam, X-rays, an electron beam, or EUV light by this invention, The positive resist composition and it which satisfy simultaneously high sensitivity, high resolution nature, good pattern shape, and good line edge roughness are given to a pattern formation method.

[Best Mode of Carrying Out the Invention]

[0021]

Hereafter, this invention is explained in detail.

In the notation of the basis (atom group) in this specification, the notation which is not describing substitution and no replacing includes what has a substituent with what does not have a substituent. For example, an "alkyl group" includes not only the alkyl group (non-substituted alkyl group) that does not have a substituent but the alkyl group (substituted alkyl group) which has a substituent.

[0022]

An operation of acid decomposes and the positive resist composition of this invention contains the compound (B) which generates acid by the exposure of the compound (T) in which the solubility in the inside of an alkali developing solution increases and active light, or radiation.

[0023]

[1]The compound (T) in which it decomposes by operation of acid and the solubility in the inside of an alkali developing solution increases

It is a compound which an operation of acid of this invention decomposes, and the compound (T) in which the solubility in the inside of an alkali developing solution increases is formed from an aromatic ring, an alkylene chain, or a cyclo alkylene chain, and contains an acidolysis nature group. Especially, it is preferred that there is a portion formed by connection of an aromatic ring-alkylene chain-aromatic ring.

[0024]

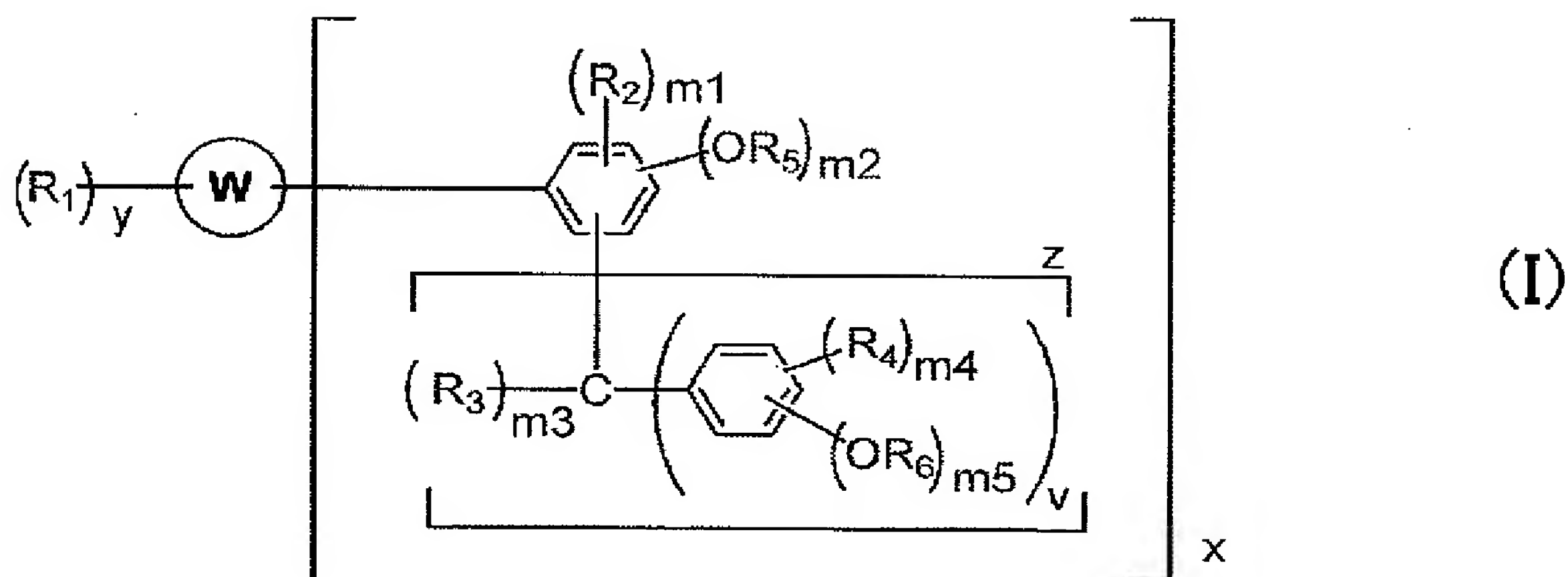
(T) The compound in which it decomposes by operation of acid of an ingredient, and the solubility in the inside of an alkali developing solution increases is not polymer. That is, protective groups, such as an acidolysis nature group, replace by a mother-nucleus compound with a single molecular skeleton. Or polymer sees and molecular weight distribution [like] is not shown. Or it is a compound with the feature of not having ten or more repeating units originating in a polymerization nature monomer. The compound of the (T) ingredient as used in the field of this invention does not contain the carixarene (macrocylic compound) obtained by the condensation reaction of phenol and formaldehyde.

[0025]

As for the compound of the (T) ingredient of this invention, it is preferred that it is a compound expressed with following general formula (I).

[0026]

[Formula 4]



[0027]

Inside of general formula (I),

R_1 , R_2 , R_3 , and R_4 express a hydrogen atom, an alkyl group, or a cycloalkyl group independently respectively. Two or more R_1 may join together and a ring may be formed. Two or more R_2 may join together and a ring may be formed. Two or more R_3 may join together and a ring may be formed. Two or more R_4 may join together and a ring may be formed. Two or more R_1 , R_2 , R_3 , and R_4 may be mutually the same, or may differ from each other.

Respectively, independently, R_5 and R_6 express a hydrogen atom and an organic group, may be mutually the same, or may differ. [of two or more R_5 and R_6] At least two of two or more R_5 and R_6 are acidolysis nature groups.

W expresses a basis which consists of a single bond, an alkylene group or a cycloalkylene group, allylene groups, and such arbitrary combination.

x expresses a positive integer.

y expresses zero or more integers, and y is 0 when W is a single bond.

z expresses zero or more integers.

v expresses zero or more integers.

m_1 , m_3 , and m_4 express a positive integer.

m_2 and m_5 express zero or more integers. However, $m_1 + m_2 + z = 5$, $m_3 + v = 3$, $m_4 + m_5 = 5$, and $m_2 + m_5 \geq 2$ is filled.

[0028]

A straight chain or a branch-type may be sufficient as an alkyl group in R_1 , R_2 , R_3 , and

R_4 , and a thing of 1–10 carbon numbers of a methyl group, an ethyl group, a propyl group, a butyl group, an isobutyl group, a hexyl group, an octyl group, etc. is mentioned preferably.

[0029]

as the cycloalkyl group in R_1 , R_2 , R_3 , and R_4 — a monocycle and polycyclic — whichever may be sufficient. For example, a basis which has bicyclo [with a carbon numbers of five or more monocycle], tricyclo, tetracyclo structure, etc. can be mentioned. As for the carbon number, 6–30 pieces are preferred, and especially its 7–25 carbon numbers are preferred. For example, an adamantyl group, a NORUADA man chill group, decalin residue, a tricyclo deca nil group, a tetracyclo dodecanyl group, a norbornyl group, a cedrol group, a cyclohexyl group, a cycloheptyl group, a cyclooctyl group, a cyclodeca nil group, a cyclo dodecanyl group, etc. can be mentioned. These alicyclic hydrocarbon groups may have a substituent.

[0030]

As a substituent which the above-mentioned alkyl group or a cycloalkyl group may have, hydroxyl, a carboxyl group, a halogen atom (a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, iodine atom), alkoxy groups (a methoxy group, an ethoxy basis, a propoxy group, a butoxy group, etc.), etc. can be mentioned.

[0031]

An organic group in R_5 and R_6 expresses a basis of acidolysis nature or non-acidolysis nature. In this invention, an acidolysis nature group is contained in [2–30] one molecule. The 3–25 number of acidolysis nature groups made to contain in one molecule is 4–20 still more preferably preferably.

[0032]

An organic group of non-acidolysis nature in R_5 and R_6 is an organic group which is not decomposed by operation of acid. For example, an alkyl group, an aryl group, an aralkyl group, an alkoxy group, an alkoxycarbonyl group, an amide group, a cyano group, etc. which are not decomposed by operation of acid can be mentioned. An alkyl group has an alkyl group of 1–10 carbon numbers, or a preferred cycloalkyl group. For example, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, n-butyl group, a sec-butyl group, a hexyl group, a 2-ethylhexyl group, an octyl group, a cyclopropyl group, a cyclobutyl group, a cyclohexyl group, an adamantyl group, etc. can be mentioned. Aryl group of an aryl group of the carbon numbers 6–14 is preferred, for example, it can mention a phenyl group, a naphthyl group, an anthracenyl group, etc. Aralkyl group of an aralkyl group of 6–12 carbon numbers is preferred, for example, it can mention benzyl, a phenethyl group, a cumyl group, etc. An alkoxy group in an alkoxy group and an alkoxycarbonyl

group has a preferred alkoxy group of the carbon numbers 1–5, for example, can mention a methoxy group, an ethoxy basis, a propoxy group, n-butoxy group, an isobutoxy group, etc.

[0033]

A straight chain or a branch-type may be sufficient as an alkylene group in W, and its thing of the carbon numbers 1–10 is preferred, for example, a methylene group, ethylene, a propylene group, a butylene group, an isobutylene group, etc. are mentioned.

[0034]

a cyclo alkylene group in W — a monocycle and polycyclic — whichever may be sufficient and a cyclo alkylene group (for example, a cyclopentylene group, a cyclohexylene group) of 3–8 carbon numbers can be mentioned as an alkylene group which forms a ring, for example.

[0035]

May have each of above-mentioned bases further, and a substituent as a substituent, an alkyl group (desirable — the carbon numbers 1–10, for example, a methyl group, and an ethyl group.) A propyl group, an isopropyl group, n-butyl group, an isobutyl group, a sec-butyl group, Alkoxy groups (preferably the carbon numbers 1–4, for example, a methoxy group, an ethoxy basis, a propoxy group, a butoxy group, etc.), such as t-butyl group, a pentyl group, a hexyl group, a heptyl group, an octyl group, a nonyl group, and a decyl group, a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, iodine atoms, etc. are mentioned.

[0036]

An alkylene chain or a cyclo alkylene chain may contain $-O-$, $-OC(=O)-$, $-OC(=O)O-$, $-N(R)-C(=O)-$, $-N(R)-C(=O)O-$, $-S-$, $-SO-$, and $-SO_2-$ in an alkylene chain. here — R — a hydrogen atom or an alkyl group (desirable — the carbon numbers 1–10, for example, a methyl group,.) They are an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, n-butyl group, an isobutyl group, a sec-butyl group, t-butyl group, a pentyl group, a hexyl group, a heptyl group, an octyl group, a nonyl group, a decyl group, etc.

[0037]

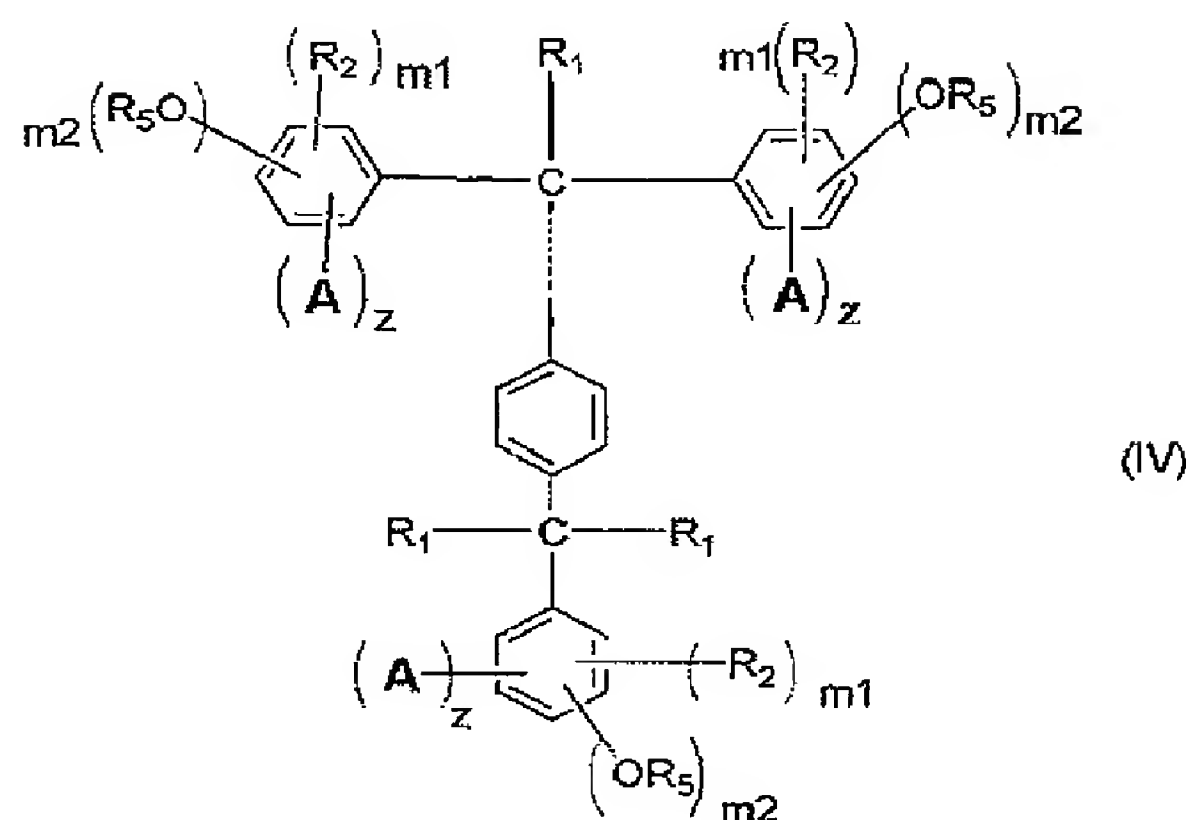
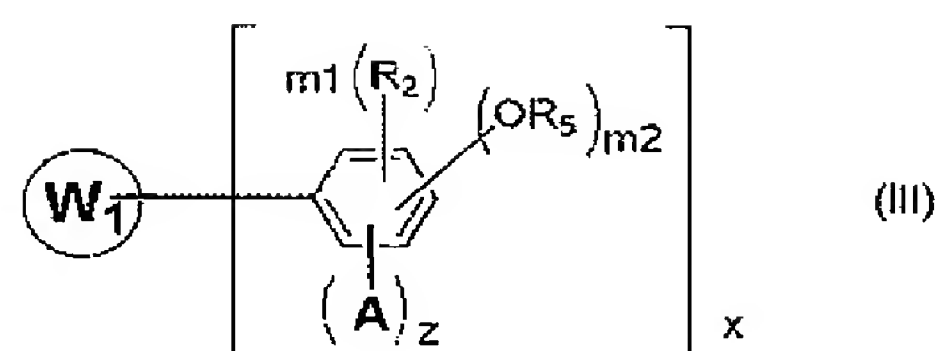
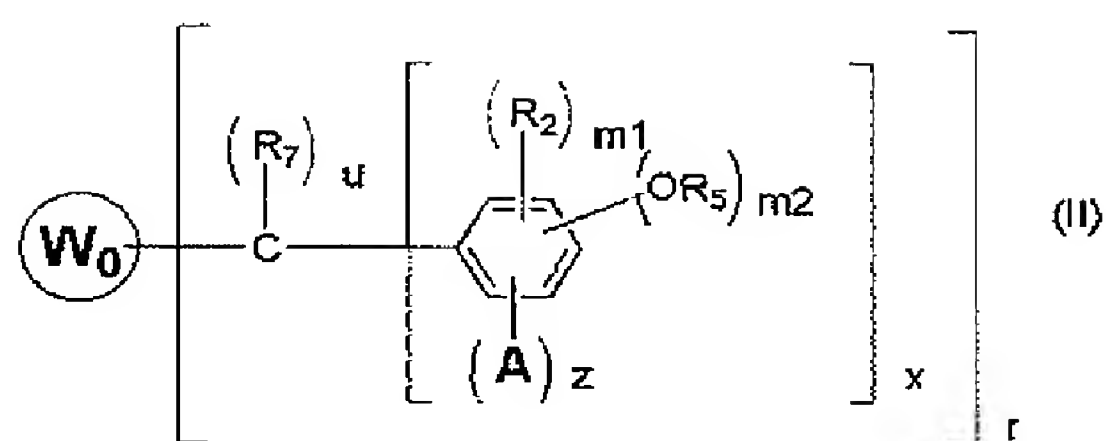
As an annular allylene group in W, a thing of 6–15 carbon numbers of a phenylene group, a tolylene group, a naphthylene group, etc. is mentioned preferably.

[0038]

As for a compound expressed with general formula (I), it is preferred that it is a compound further expressed with either following general formula (II) – (IV).

[0039]

[Formula 5]



[0040]

Inside of general formula (II) – (IV),

R_1 , R_2 , R_5 , R_6 , x , z , $m1$, and $m2$ are synonymous with them in general formula (I).

R_7 expresses a hydrogen atom, an alkyl group, or a cycloalkyl group. Two or more R_7 may join together and a ring may be formed. Two or more R_7 may be mutually the same, or may differ.

u expresses a positive integer. However, it is $u+x=3$.

r expresses a positive integer.

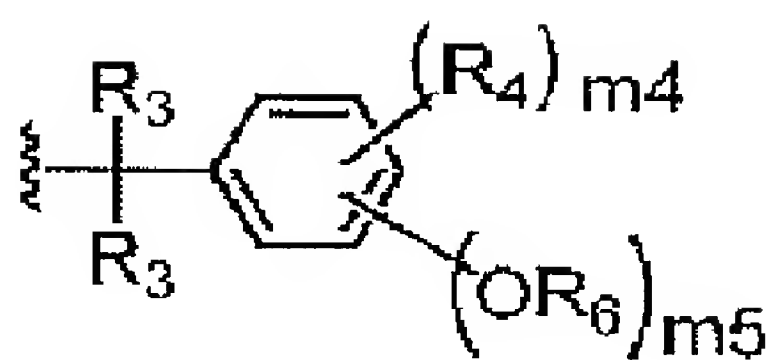
W_0 expresses an allylene group.

W_1 expresses a single bond, an alkylene group, or a cyclo alkylene group.

A expresses the following structure.

[0041]

[Formula 6]



[0042]

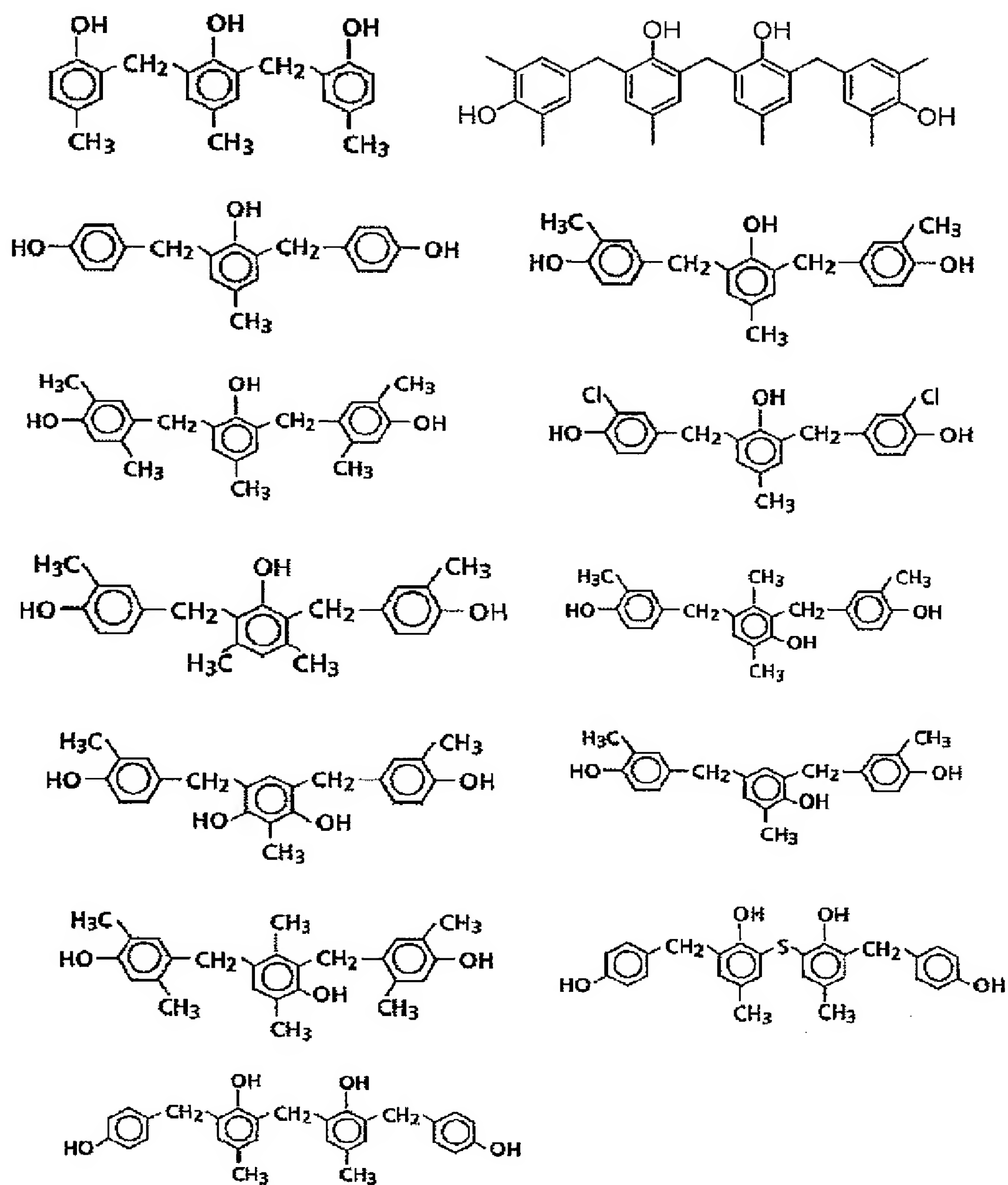
R₃, R₄, R₆, m₄, and m₅ are synonymous with them in general formula (I) among a formula.

[0043]

Although the example of (T) ingredient mother-nucleus compound is shown below, this invention is not limited to these.

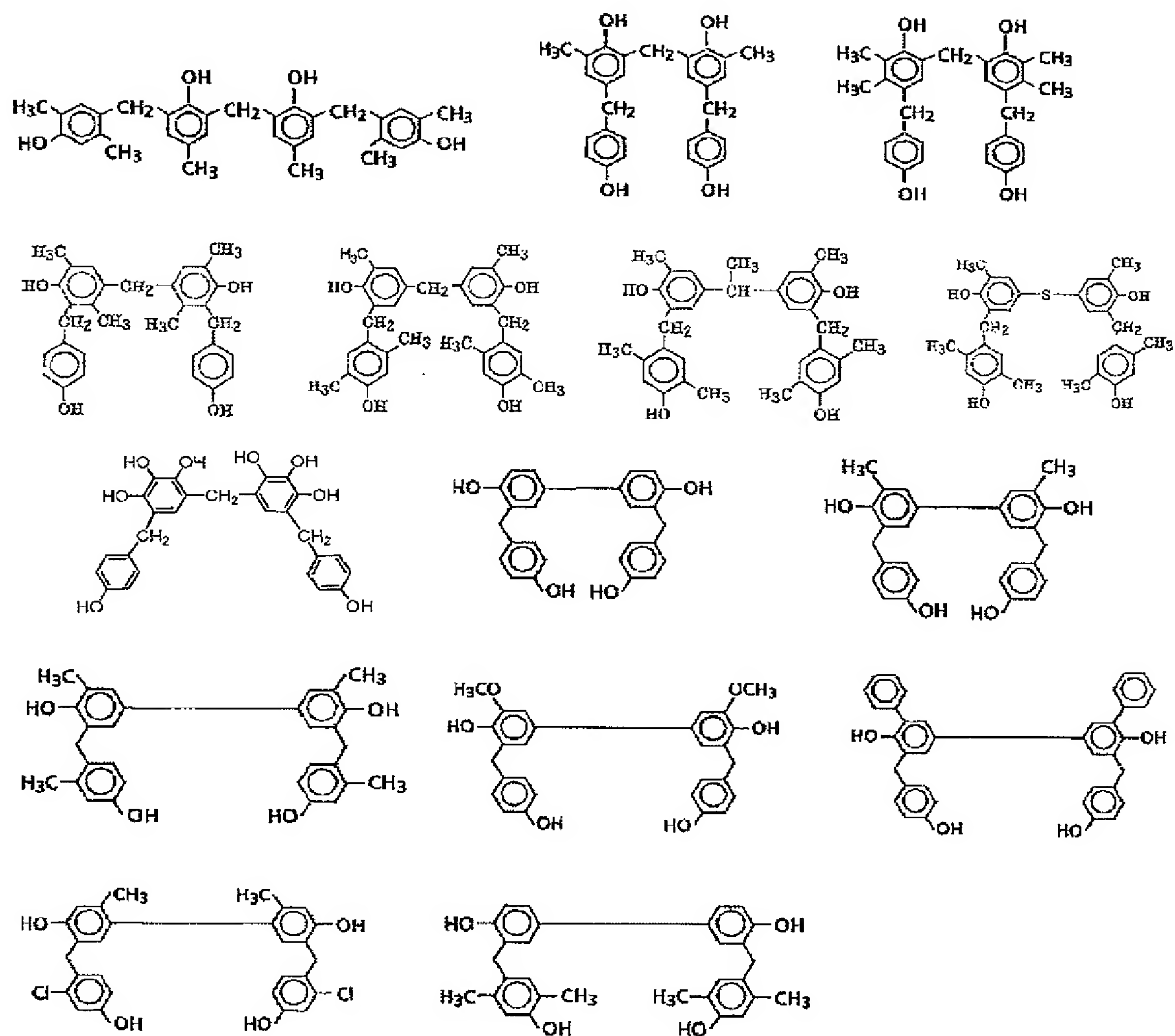
[0044]

[Formula 7]



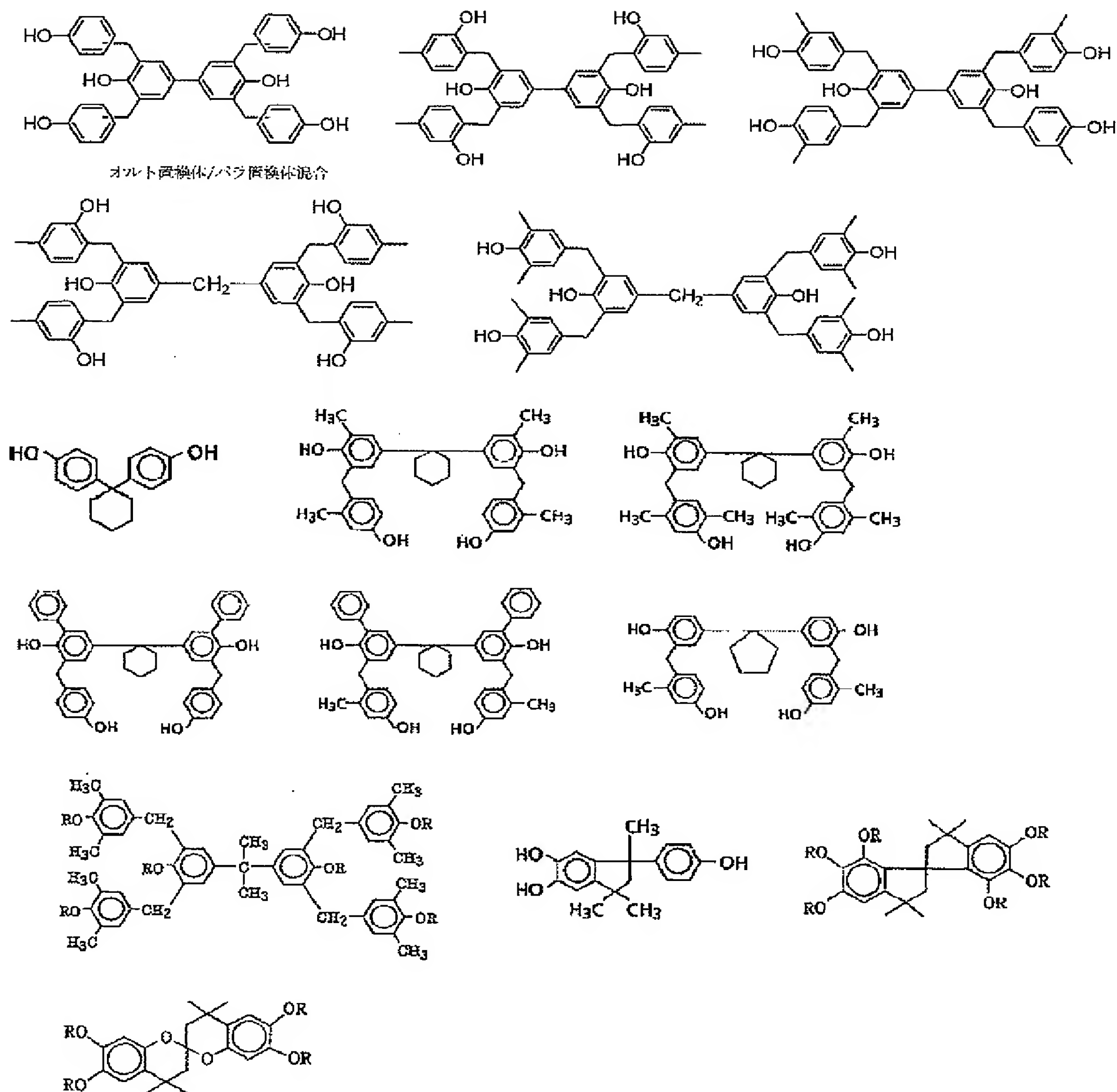
[0045]

[Formula 8]



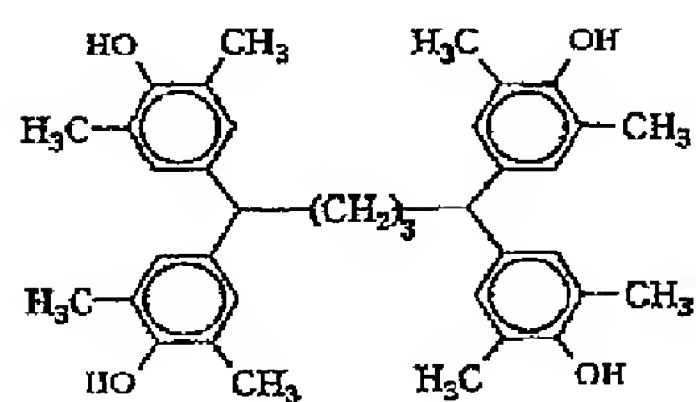
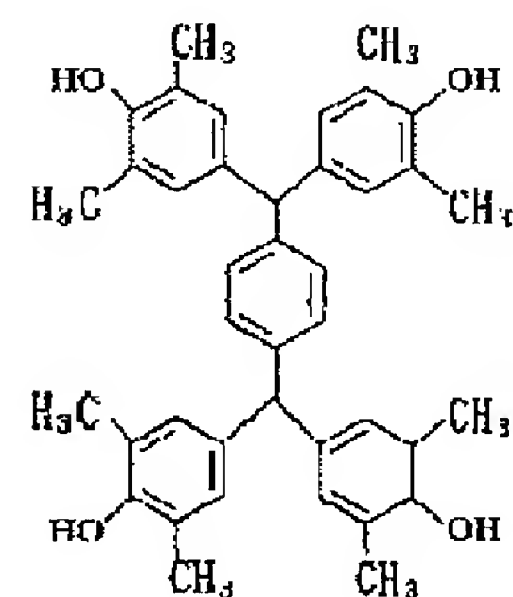
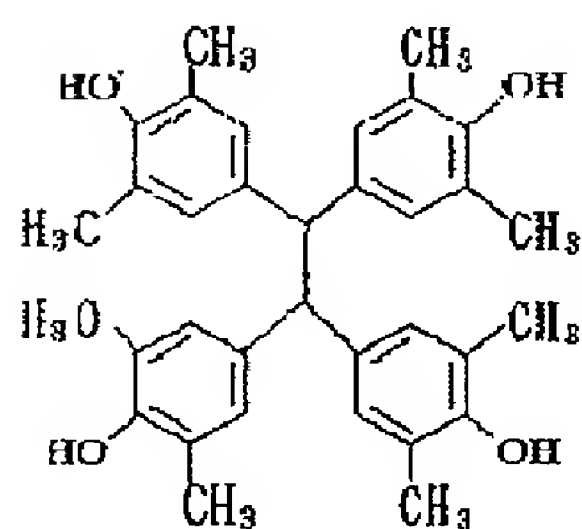
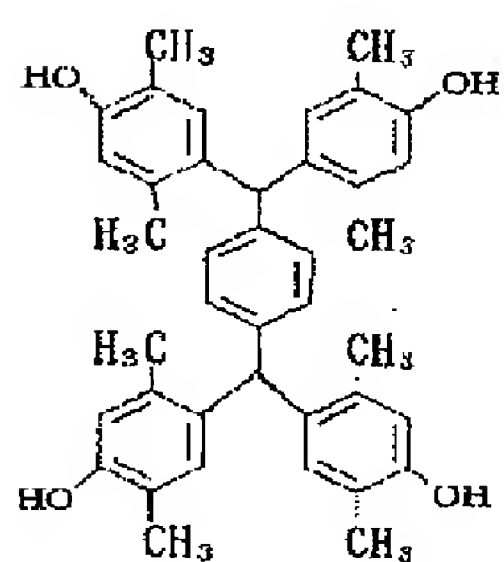
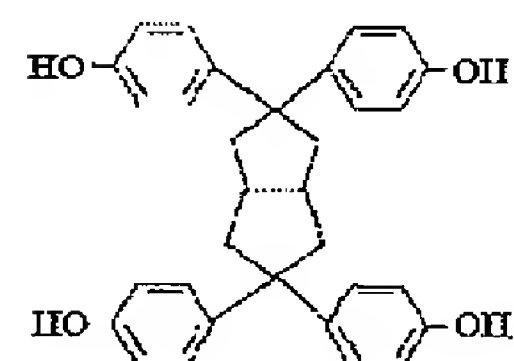
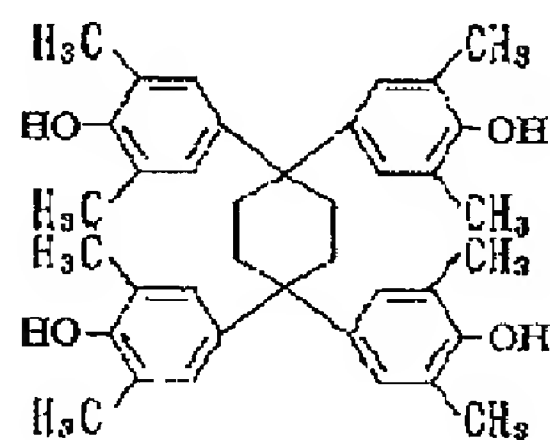
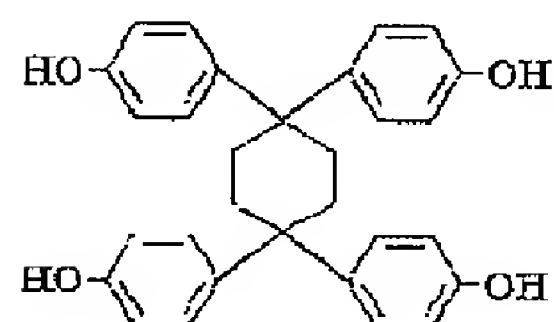
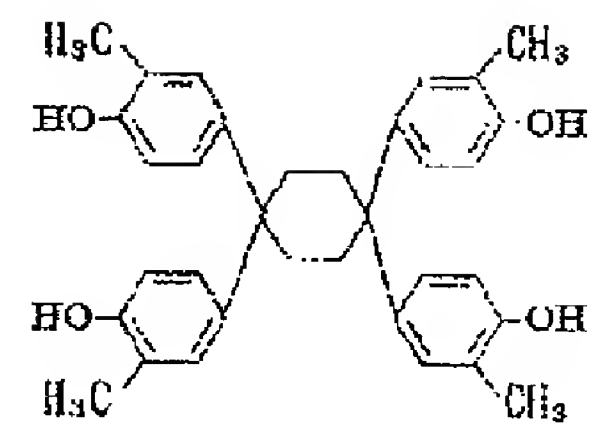
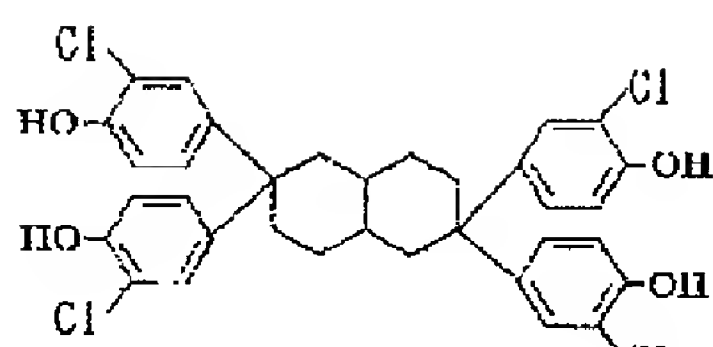
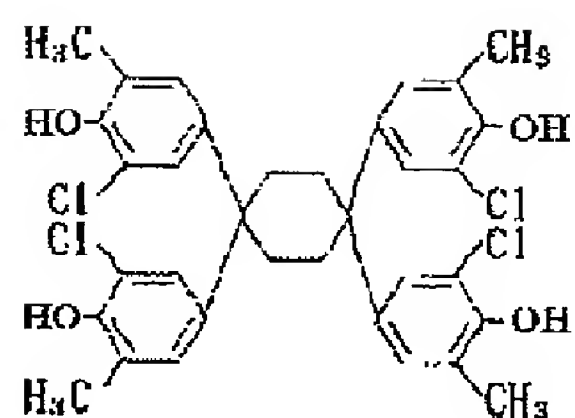
[0046]

[Formula 9]



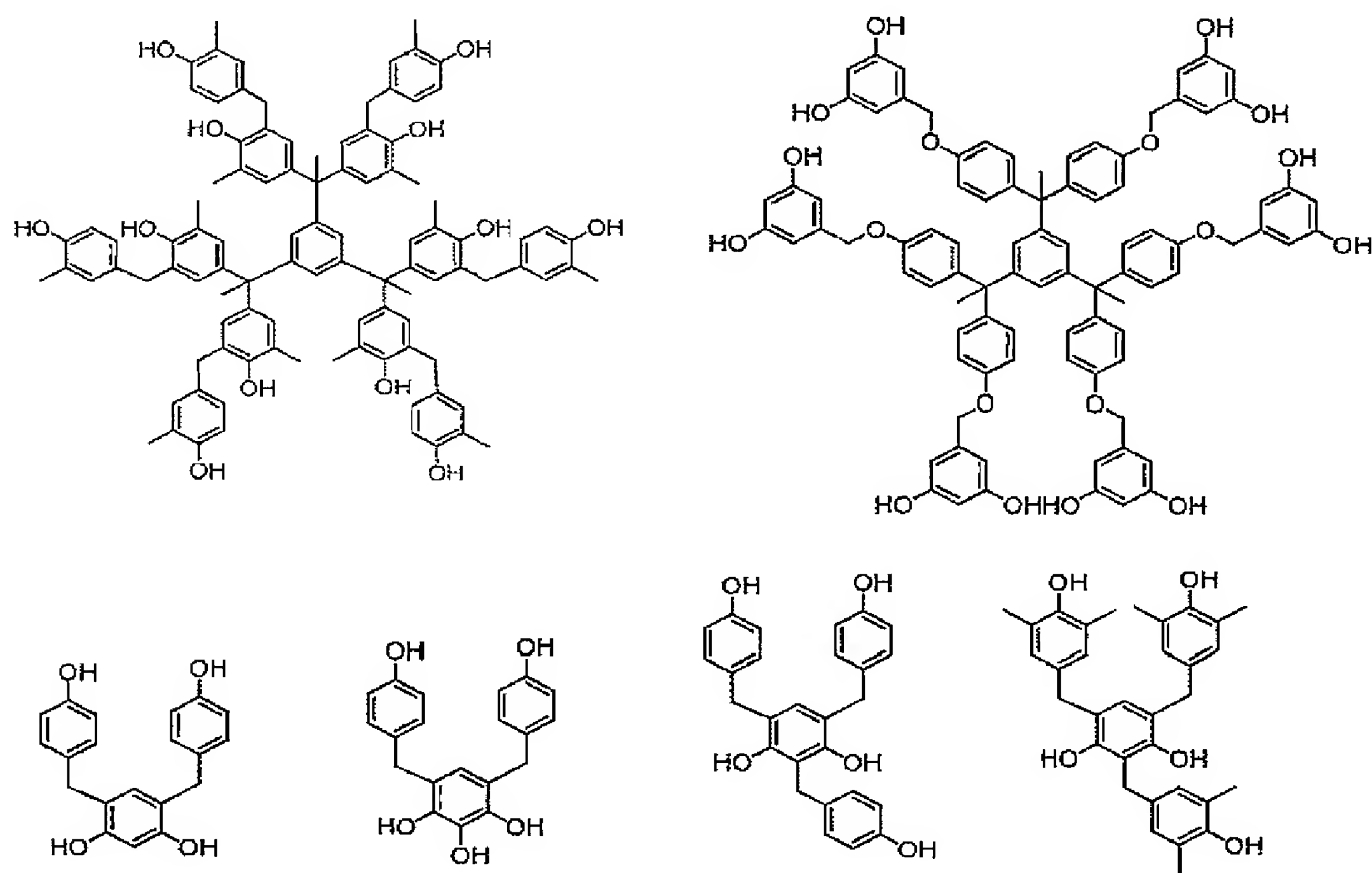
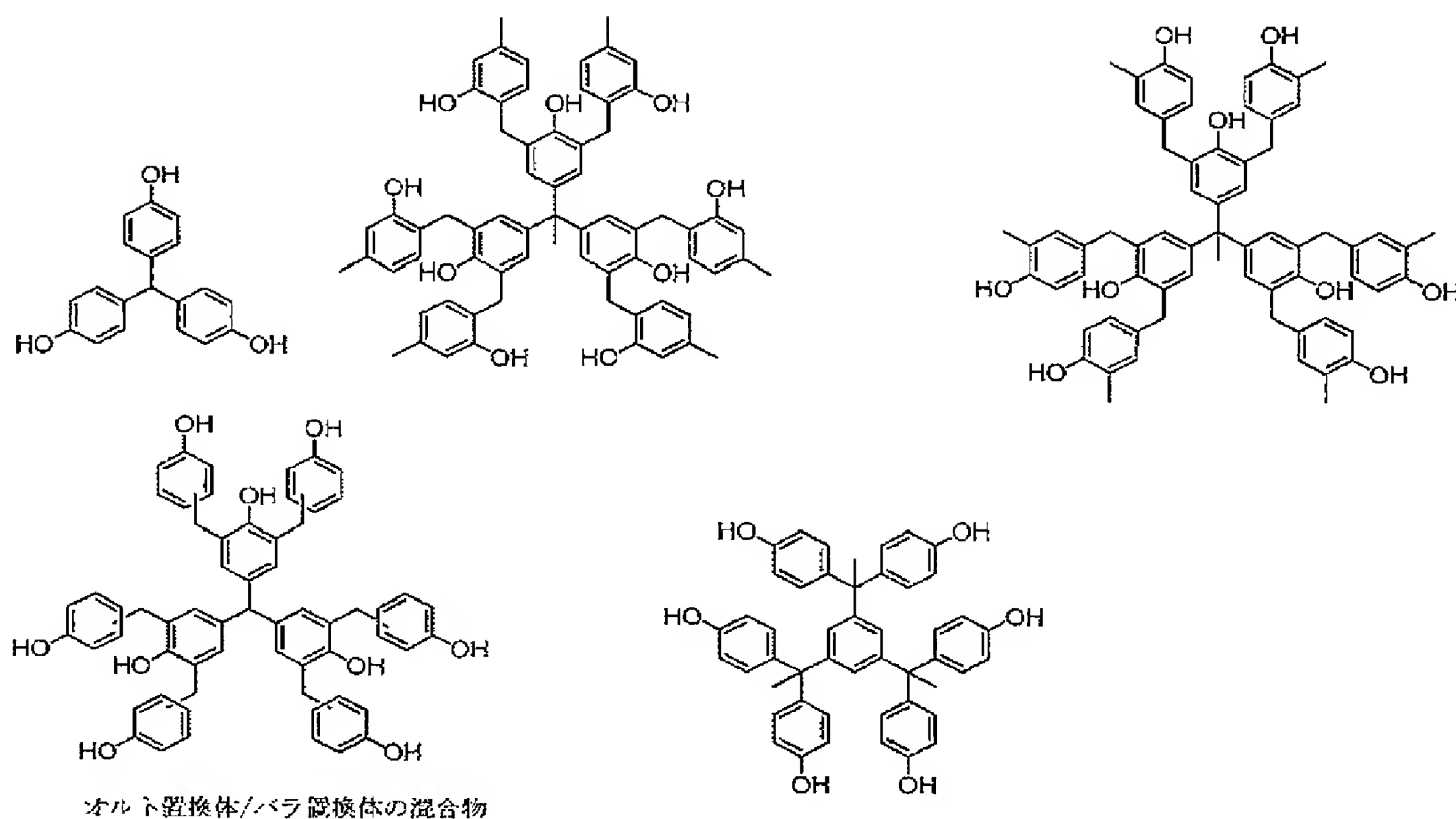
[0047]

[Formula 10]



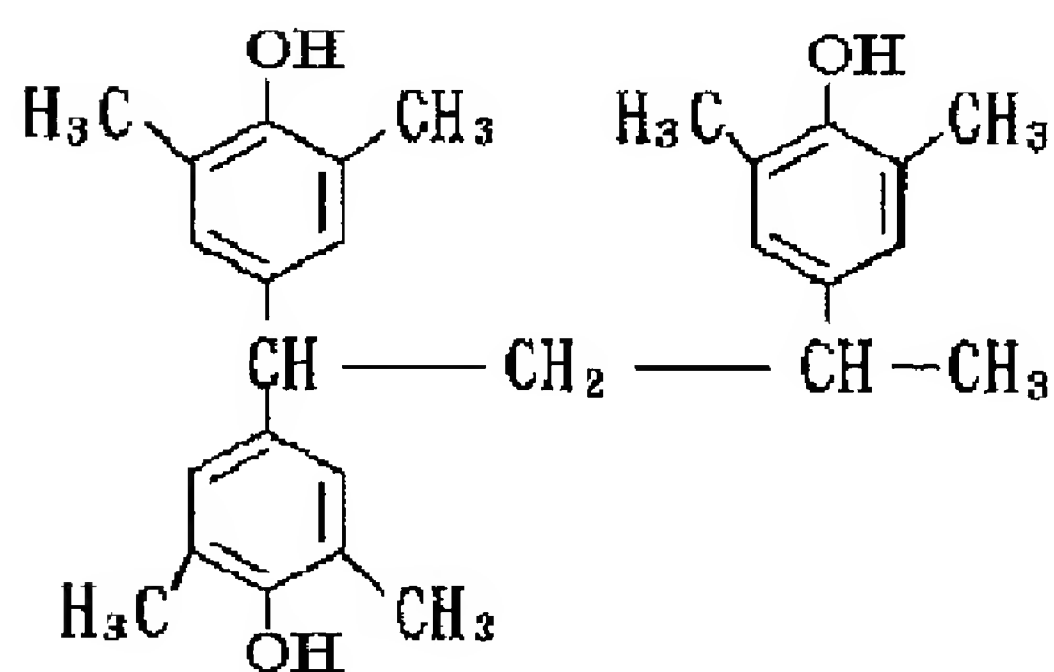
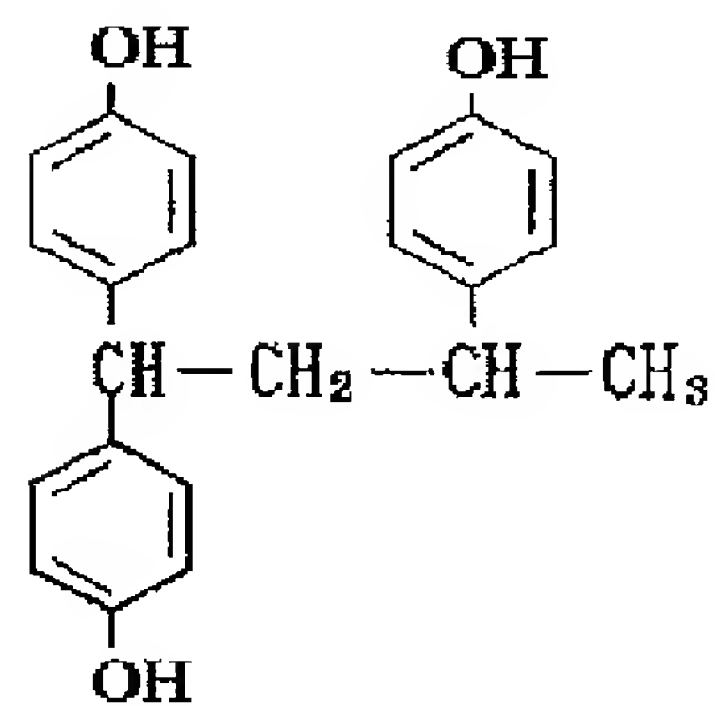
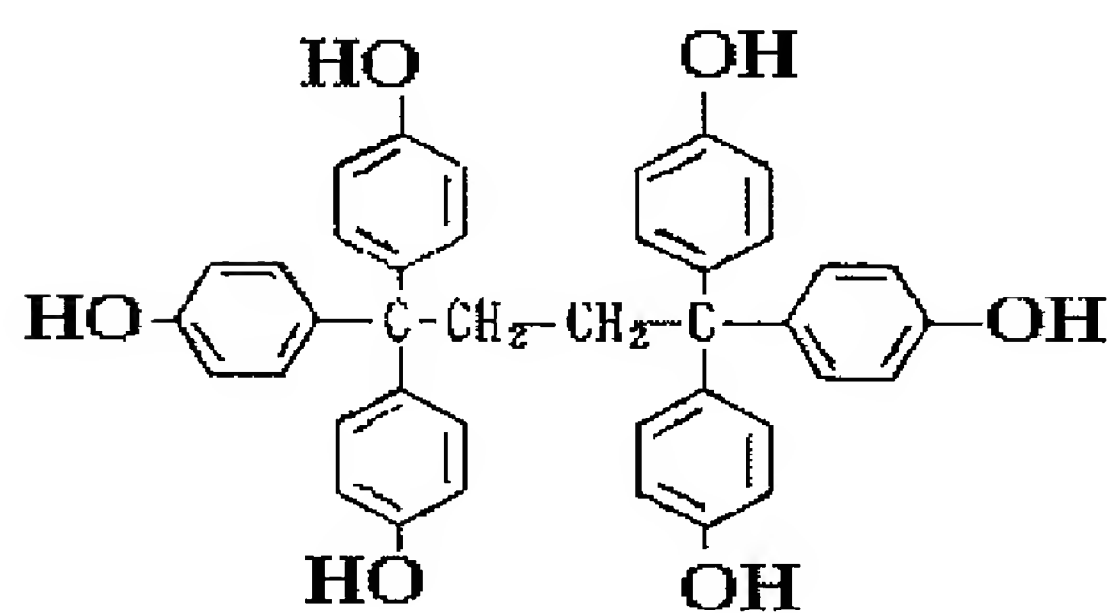
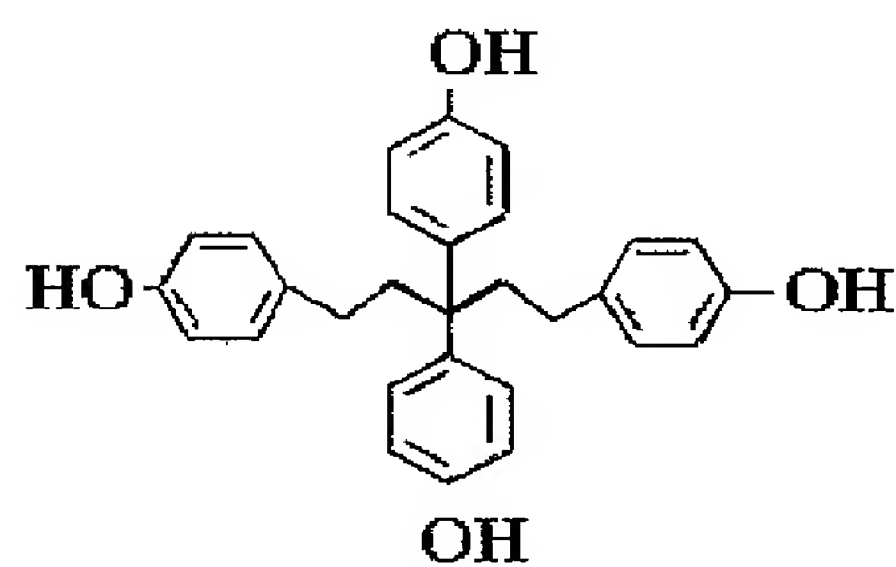
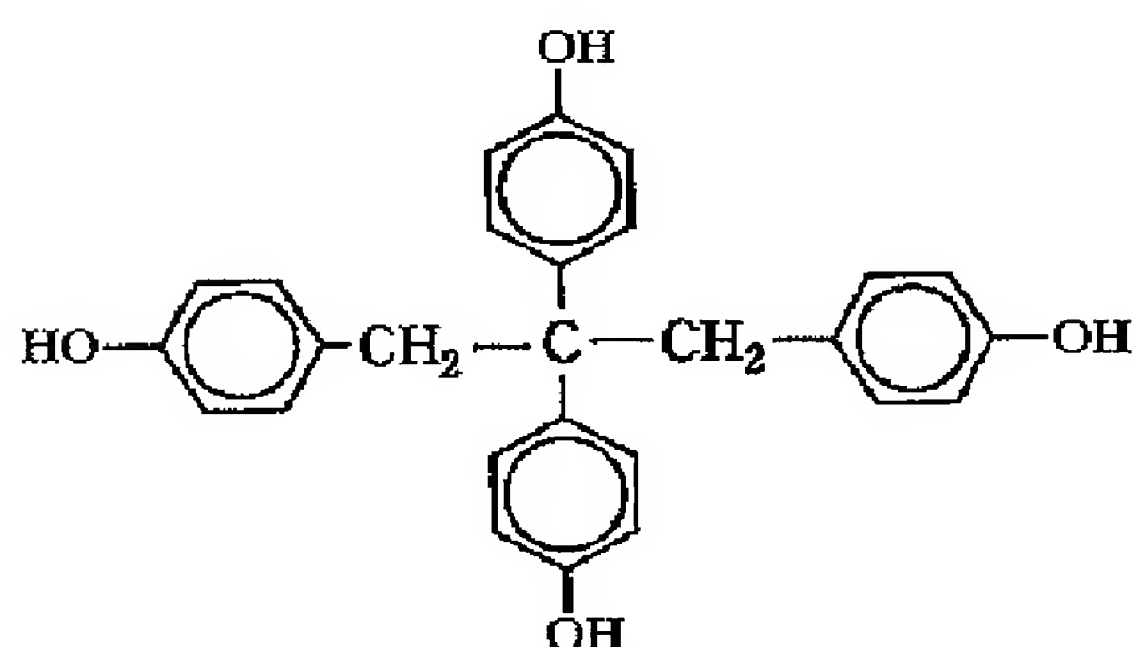
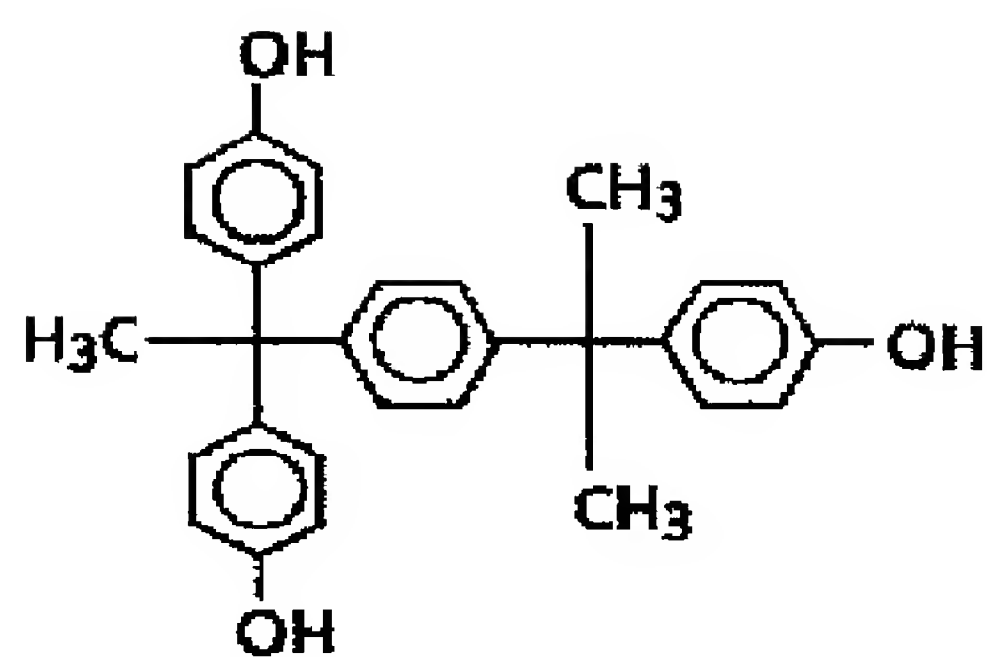
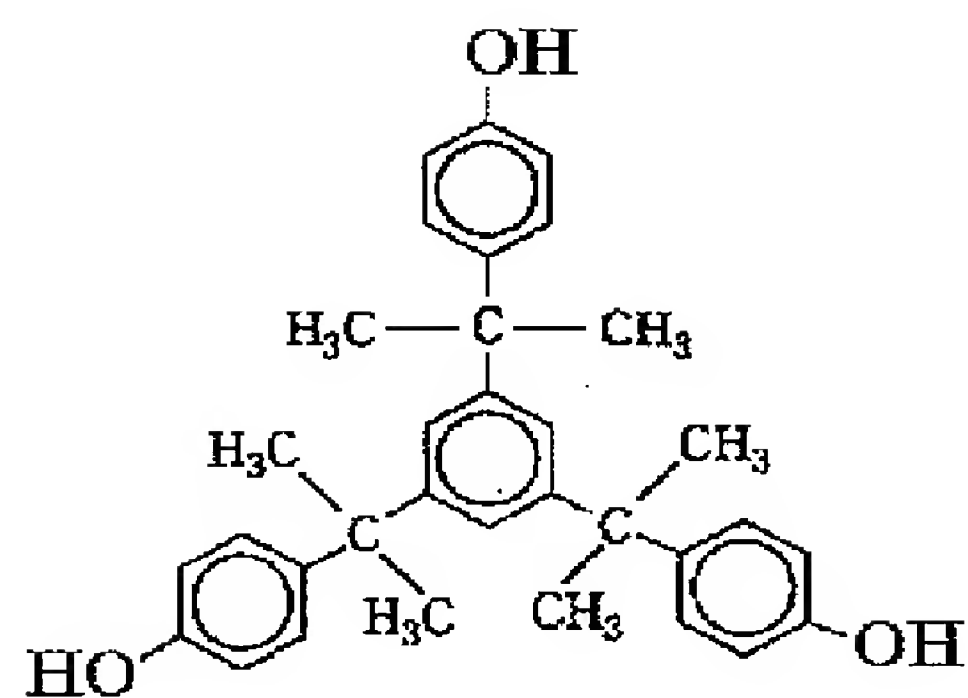
[0048]

[Formula 11]



[0049]

[Formula 12]



[0050]

As for the compound which contains at least two or more acidolysis nature groups in one molecule (T) of this invention and to which the solubility to an alkali developing solution increases by operation of acid, it is preferred to contain an alkali solubility group.

As an alkali solubility group, they are a hydroxyl group, a sulfonic group, a phenolic group, a carboxylic acid group, and a hexafluoro isopropyl alcohol group. $[-C(CF_3)_2 OH]$ is mentioned. It is a phenolic group, a carboxyl group, and a hexafluoro isopropyl alcohol group preferably, and they are a phenolic group and a carboxyl group still more preferably.

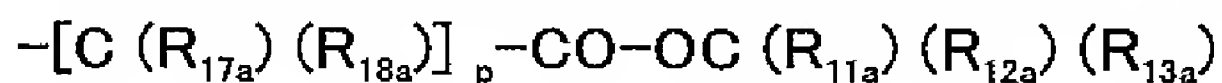
[0051]

An acidolysis nature group is a substituent replaced with a hydrogen atom of OH in an above mentioned alkali solubility group, $-C(R_{11a})(R_{12a})(R_{13a})$, $-C(R_{14a})(R_{15a})(OR_{16a})$, and $-CO-OC(R_{11a})(R_{12a})(R_{13a})$ are preferred. Here, $R_{11a} - R_{13a}$ express an alkyl group, a cycloalkyl group, an alkenyl group, an aralkyl group, or an aryl group independently, respectively. R_{14a} and R_{15a} express a hydrogen atom or an alkyl group independently, respectively. R_{16a} expresses an alkyl group, a cycloalkyl group, an alkenyl group, an aralkyl group, or an aryl group. Two of 2 of R_{11a} , R_{12a} , and R_{13a} or R_{14a} , R_{15a} , and R_{16a} may join together, and a ring may be formed.

(T) A compound of an ingredient is compoundable by, for example, protecting a compound used as the above-mentioned mother nucleus with an acidolysis nature group.

[0052]

In R_5 in general formula (I), or R_6 , a basis which has an acidolysis nature group can also be introduced by denaturation as follows, for example.



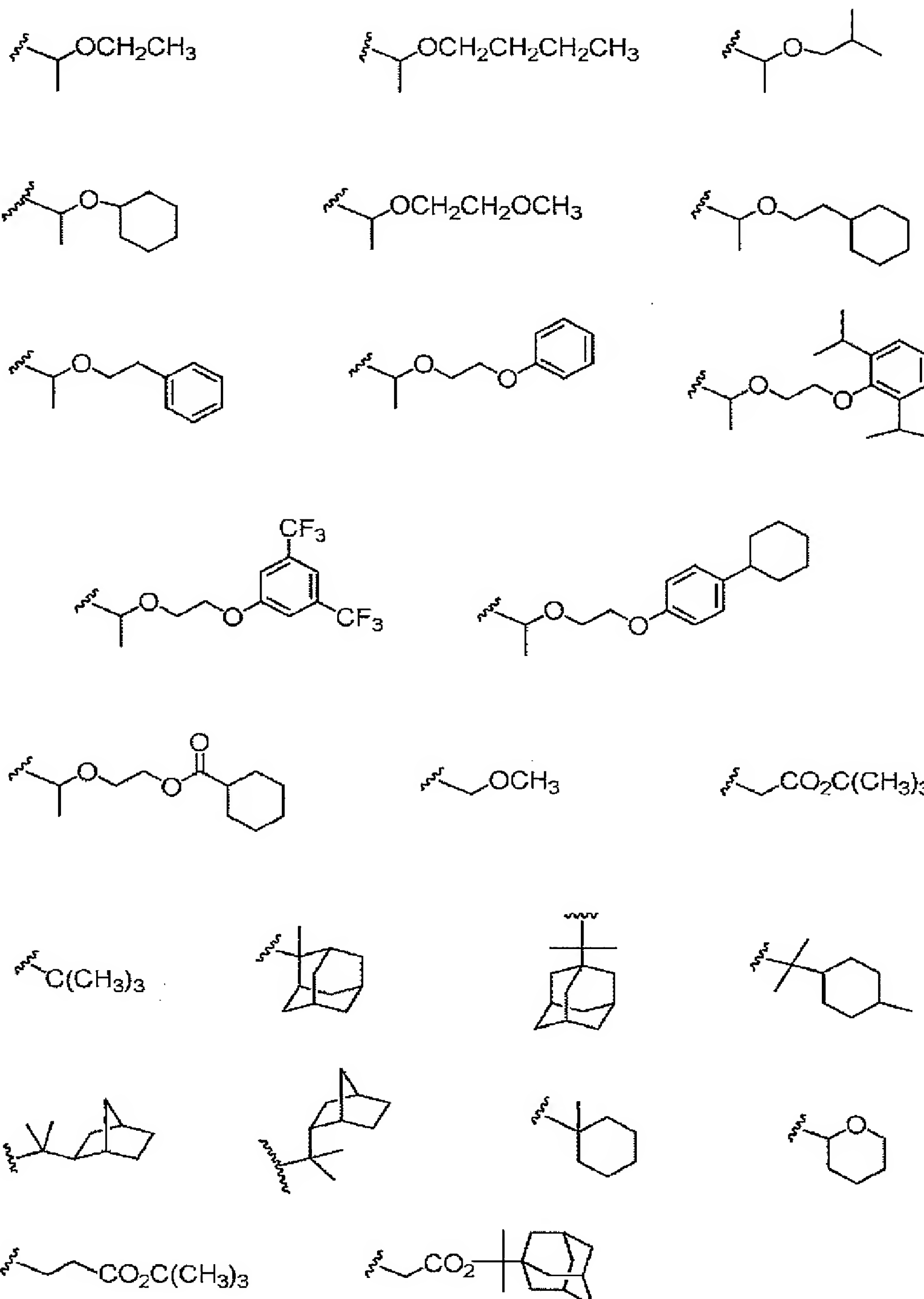
Here, R_{17a} and R_{18a} express a hydrogen atom or an alkyl group independently, respectively. p is an integer of 1-4.

[0053]

Although a desirable example of an acidolysis nature group is shown below, this invention is not limited to these.

[0054]

[Formula 13]



[0055]

(T) the molecular weight of the compound used as the mother nucleus of an ingredient -- usually -- 200–5000 -- desirable -- 300–4000 -- it is 400–3000 still more preferably. (T) The compound used as the mother nucleus of an ingredient is marketed, for example from the Honshu science etc., and this can be used for it. It is also compoundable according to condensation of various phenolic compounds, various aldehyde, and ketone.

[0056]

(T) the content of an ingredient is usually 50 mass % – 99.5 mass % to the solid content whole quantity of a resist composition -- desirable -- 60 mass % – 99.0 mass % -- they are 70 mass % – 98.0 mass % still more preferably.

[0057]

Resin (polymer) may be further added to a resist composition of this invention. Resin to add is alkalis soluble resin (an acidolysis nature group is not contained) and acidolysis nature resin. As alkalis soluble resin, a homopolymer of p-hydroxystyrene or a copolymer, a homopolymer of acrylic acid (meta) or a copolymer, a homopolymer of p-(1,1,1,3,3,3-hexafluoro 2-hydroxypropyl) styrene, or a copolymer is mentioned. Resin which protected the above-mentioned alkalis soluble resin with an acidolysis nature group as acidolysis nature resin is mentioned.

[0058]

content of resin to add receives the solid content whole quantity of a resist composition -- usually -- one to 50 mass % -- desirable -- five to 40 mass % -- it is ten to 30 mass % still more preferably.

[0059]

[2]A compound (B) which generates acid by the exposure of active light or radiation A compound (it may be hereafter called an "acid generator".) which generates acid by the exposure of active light or radiation used for a positive resist composition of this invention is explained below.

In this invention, as an usable acid generator, Publicly known compounds which generate acid by the exposure of active light or radiation currently used for a photoinitiator of optical cationic polymerization, a photoinitiator of an optical radical polymerization, an optical decolorizing agent of coloring matter, optical alterant, or micro resist, and those mixtures can be used choosing them suitably.

[0060]

For example, diazonium salt, ammonium salt, phosphonium salt, iodonium salt, Onium salt, such as sulfonium salt, a seleno NIUMU salt, and arsonium salt, A compound which is represented by an organic halogenated compound, an organic metal/organic

halogenated compound, an acid generator that has o-nitrobenzyl type protective group, imino sulfonate, etc. and which carries out a photolysis and generates sulfonic acid, and a disulfon compound can be mentioned.

[0061]

A basis which generates acid by the exposure of such active light or radiation or a compound which introduced a compound into a main chain or a side chain of polymer, For example, U.S. Pat. No. 3,849,137, Germany patent No. 3914407, A compound of a statement can be used for JP,63-26653,A, JP,55-164824,A, JP,62-69263,A, JP,63-146038,A, JP,63-163452,A, JP,62-153853,A, JP,63-146029,A, etc.

[0062]

Furthermore, a compound which generates acid by light of a statement can also be used for U.S. Pat. No. 3,779,778, European patent No. 126,712, etc.

[0063]

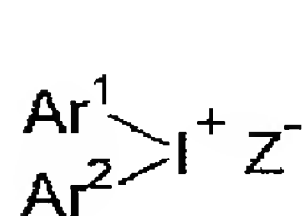
the above — in a compound which decomposes by the exposure of usable active light or radiation, and generates acid, especially a thing used effectively is explained below.

[0064]

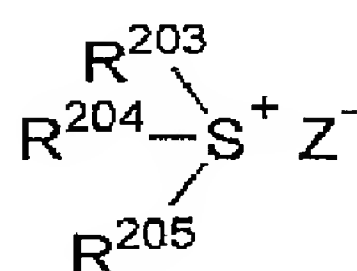
(1) Iodonium salt expressed with the following general formula (PAG1), or sulfonium salt expressed with a general formula (PAG2).

[0065]

[Formula 14]



(PAG1)



(PAG2)

[0066]

Formula Ar¹ and Ar² show an aryl group independently respectively here. As a substituent which an aryl group may have, an alkyl group, a halo alkyl group, a cycloalkyl group, an aryl group, an alkoxy group, a nitro group, a carboxyl group, an alkoxycarbonyl group, a hydroxy group, a sulfhydryl group, and a halogen atom are mentioned.

[0067]

R²⁰³, R²⁰⁴, and R²⁰⁵ show an alkyl group and an aryl group independently respectively.

Preferably, they are an aryl group of the carbon numbers 6–14, the alkyl groups of the carbon numbers 1–8, and those substituted derivatives.

As a desirable substituent, to an aryl group, the alkoxy group of the carbon numbers 1–8, It is the alkyl group, the nitro group, the carboxyl group, hydroxy group, and halogen atom of the carbon numbers 1–8, and they are an alkoxy group of the carbon numbers 1–8, a carboxyl group, and an ARUKOSHIKI carbonyl group to an alkyl group.
[0068]

Z^- is shown and a non-nucleophilicity anion For example, BF_4^- , AsF_6^- , PF_6^- , SbF_6^- , Perfluoro alkane-sulfonic-acid anions, such as SiF_6^{2-} , ClO_4^- , and $CF_3SO_3^-$, A pentafluoro benzenesulfonic acid anion, a substitution benzenesulfonic acid anion, Condensation polynuclear aromatic-sulfonic-acid anions, such as a naphthalene-1-sulfonate anion, Although an anthraquinone sulfonate anion, a sulfonic group content color, a perfluoroalkyl carboxylic acid anion, an alkyl carboxylic acid anion, a benzoic acid anion, etc. can be mentioned, it is not limited to these.

[0069]

Two and Ar^1 of R^{203} , R^{204} , and the R^{205} , and Ar^2 may be combined via each single bond or substituent.

[0070]

Although a compound shown below as an example is mentioned, it is not limited to these.

[0071]

Diphenyliodonium dodecylbenzene sulfonate, diphenyliodonium trifluoro methanesulfonate, Bis(4-trifluoro methylphenyl)iodonium trifluoro methanesulfonate, bis(4-t-buthylphenyl)iodonium camphor sulfonate.

[0072]

Triphenylsulfonium dodecylbenzene sulfonate, triphenylsulfonium 2,4,6-trimethyl benzene sulfonate, Triphenylsulfonium 2,4,6-triisopropyl benzene sulfonate, Triphenylsulfonium trifluoro methanesulfonate, triphenylsulfonium perfluorooctanesulfonate, Triphenylsulfonium perfluoro nonane sulfonate, triphenylsulfonium camphor sulfonate, triphenylsulfonium perfluoro benzene sulfonate, triphenylsulfonium 3,4-bis(trifluoromethyl)benzene sulfonate.

[0073]

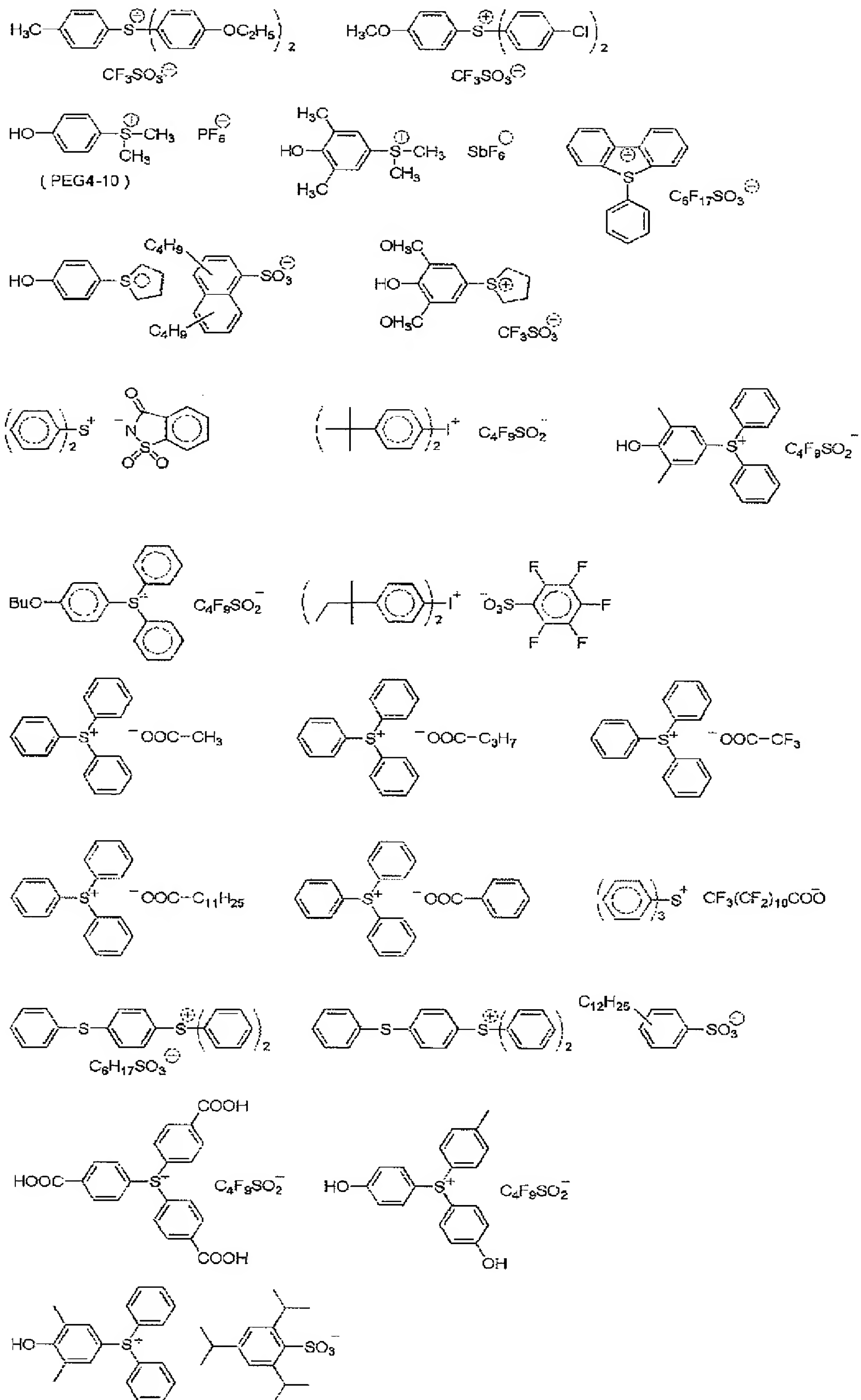
A general formula (PAG1) and the above-mentioned onium salt shown by (PAG2) are publicly known, for example, can be compounded by a method of a statement to U.S. Pat. No. 2,807,648 and said 4,247,473 No., JP,53-101,331,A, etc.

Things other than the above-mentioned example are listed to below among a general

formula (PAG1) and an acid generator shown by (PAG2).

[0074]

[Formula 15]

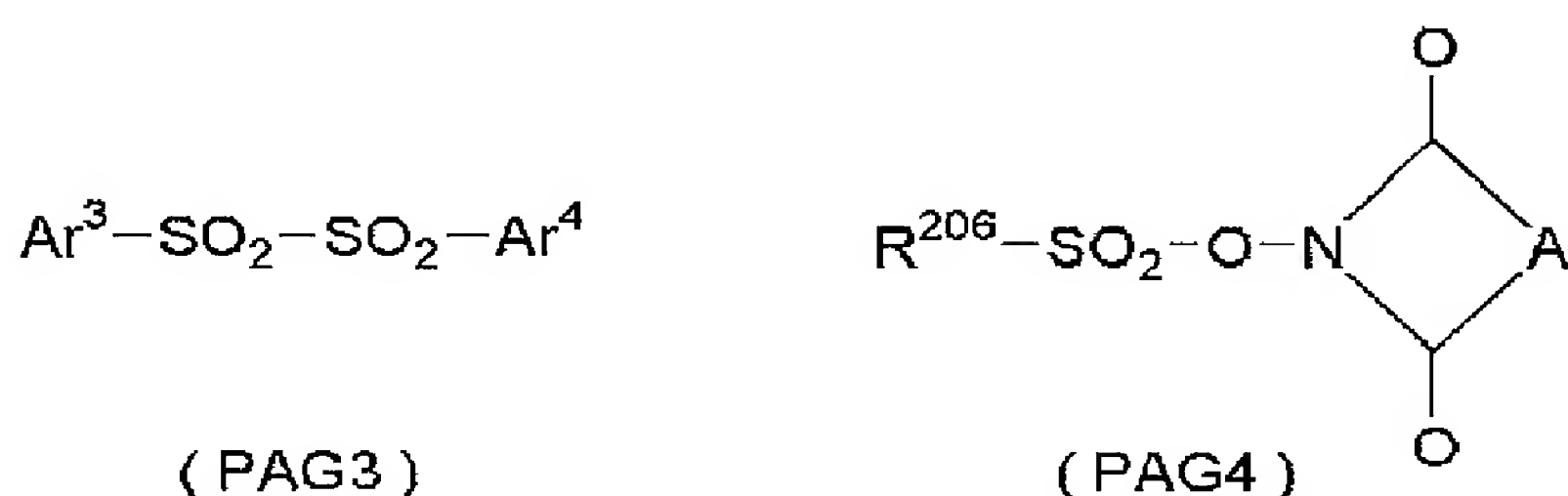


[0075]

(2) An imino sulfonate derivative expressed with a disulfon derivative or a general formula (PAG4) expressed with a following general formula (PAG3).

[0076]

[Formula 16]



[0077]

Ar^3 and Ar^4 show an aryl group independently respectively among a formula.

R^{206} shows an alkyl group and an aryl group. A shows an alkylene group, an alkenylene group, and an allylene group.

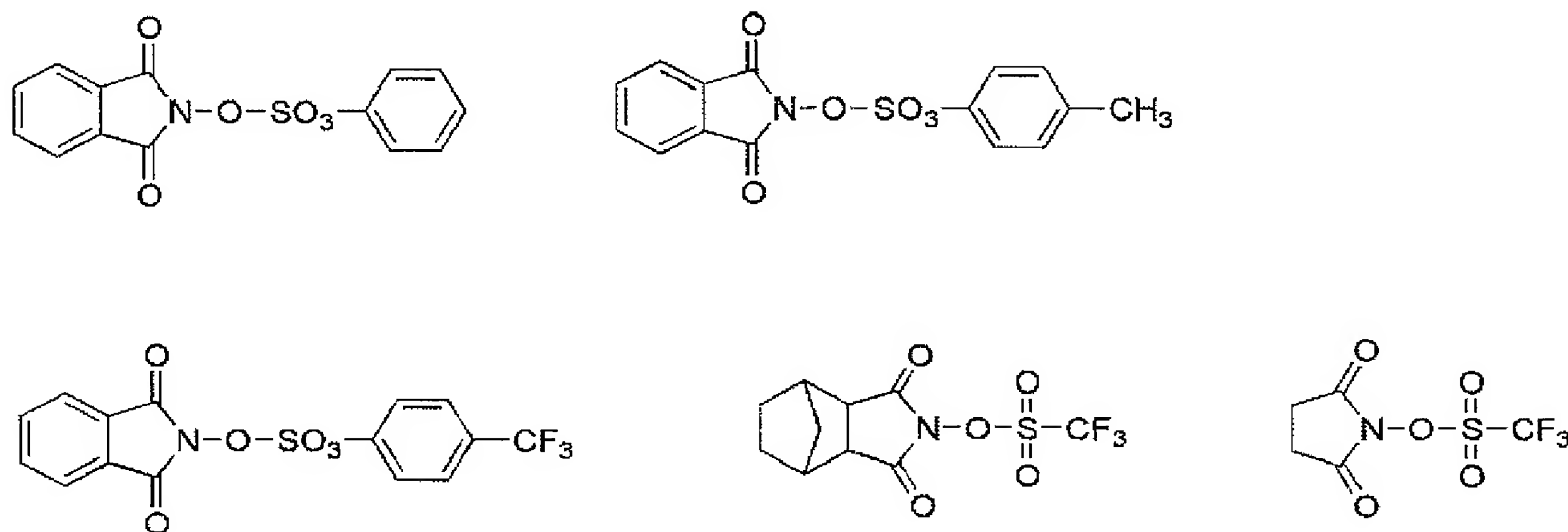
Although the compound shown below as an example is mentioned, it is not limited to these.

[0078]

Bis(tolyl)disulfon, bis(4-methoxyphenyl)disulfon, bis(4-trifluoro methylphenyl)disulfon, phenyl-4-isopropylphenyldisulfon.

[0079]

[Formula 17]

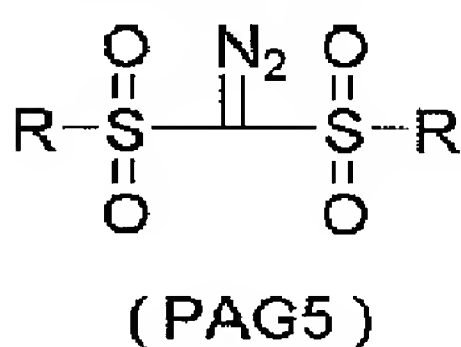


[0080]

(3) An diazodisulfon derivative expressed with a following general formula (PAG5).

[0081]

[Formula 18]



[0082]

R expresses an alkyl group, a cycloalkyl group, or an aryl group here.

Although the compound shown below as an example is mentioned, it is not limited to these.

[0083]

Bis(phenyl sulfonyl)diazomethane, bis(2,4-dimethylphenyl sulfonyl)diazomethane, bis(cyclohexylsulfonyl)diazomethane, bis(tolyl sulfonyl)diazomethane, bis(t-butylsulfonyl)diazomethane.

[0084]

(4) The phenacyl sulfonium derivative expressed with a following general formula (PAG6) can also be used as an acid generator.

[0085]

[Formula 19]

[0086]

A hydrogen atom, an alkyl group, an alkoxy group, a nitro group, a halogen atom, an alkyloxy carbonyl group, or an aryl group may be expressed, at least two or more of R₁

– R_5 may join together, and $R_1 - R_6$ may form a ring structure here.

R_6 and R_7 express a hydrogen atom, an alkyl group, a cyano group, or an aryl group.

An aromatic group containing an alkyl group, an aryl group, an aralkyl group, or a hetero atom may be expressed, Y_1 and Y_2 may join together, and Y_1 and Y_2 may form a ring.

Y_3 expresses a single bond or a divalent connecting group.

X^- is synonymous with Z^- under above (PAG1).

At least one of at least one and Y_1 of R_1 to R_5 , or the Y_2 joins together, a ring may be formed, at least one of at least one and R_6 of R_1 to R_5 , or the R_7 may join together, and a ring may be formed.

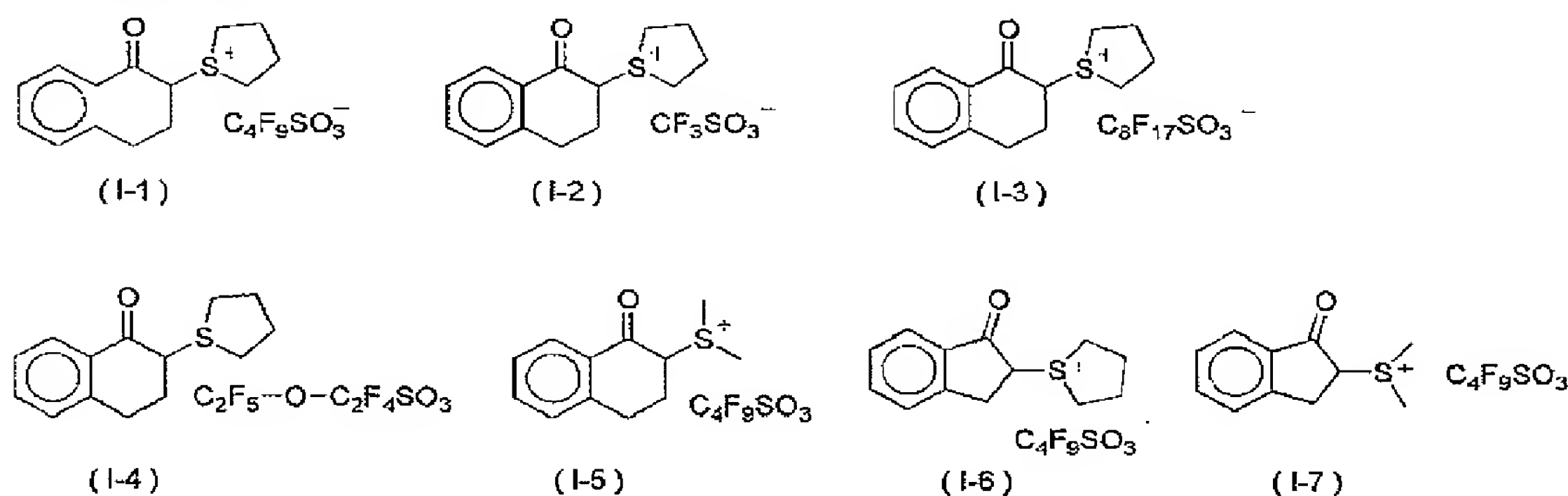
In a position of either either of the R_7 or Y_1 from R_1 , or Y_2 , it may join together via a connecting group and may have two or more structures of (PAG6).

[0087]

Although an example of a compound expressed with (PAG6) below is shown, this invention is not limited to these.

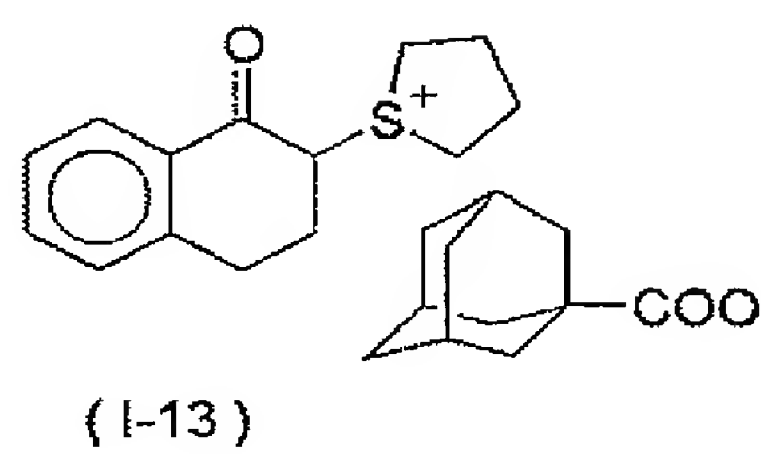
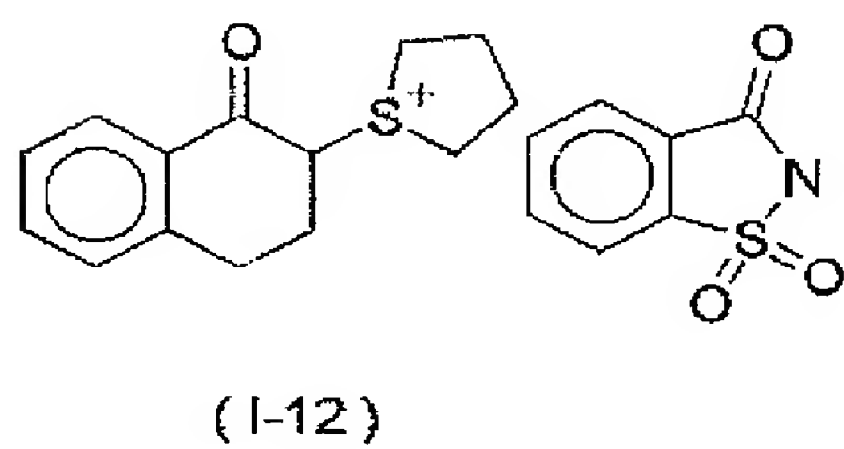
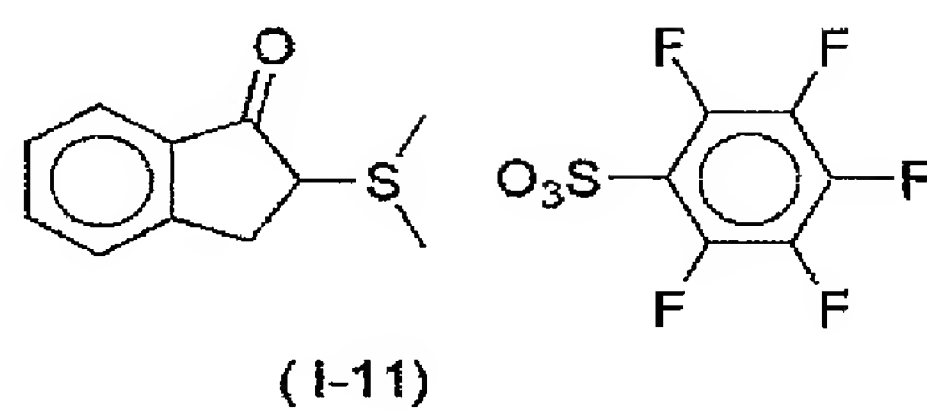
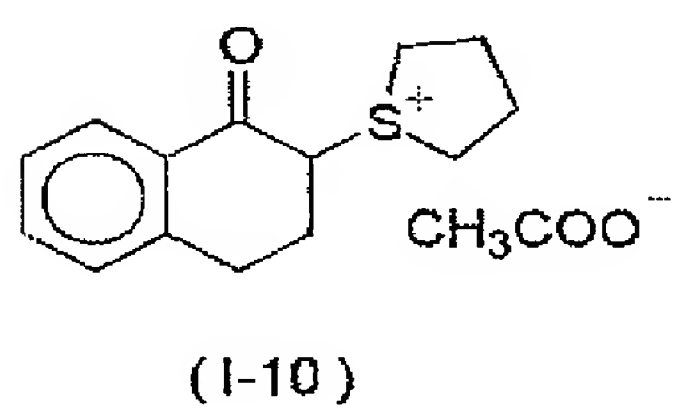
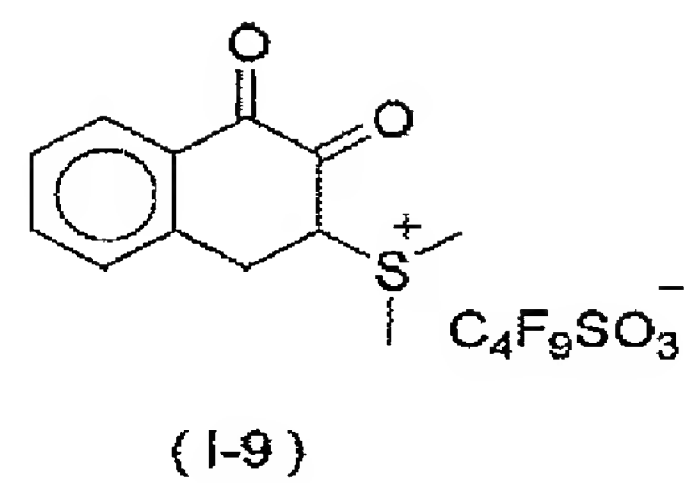
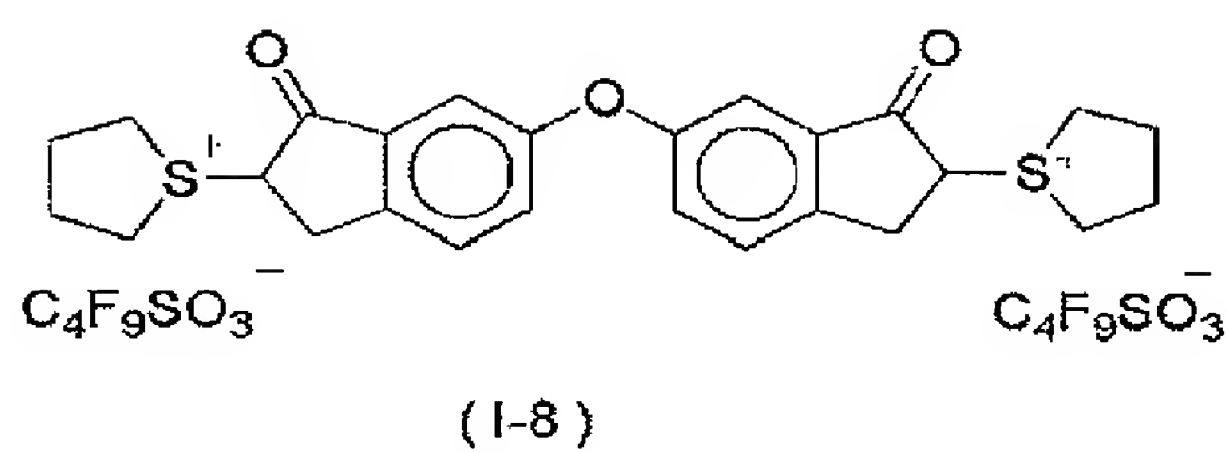
[0088]

[Formula 20]



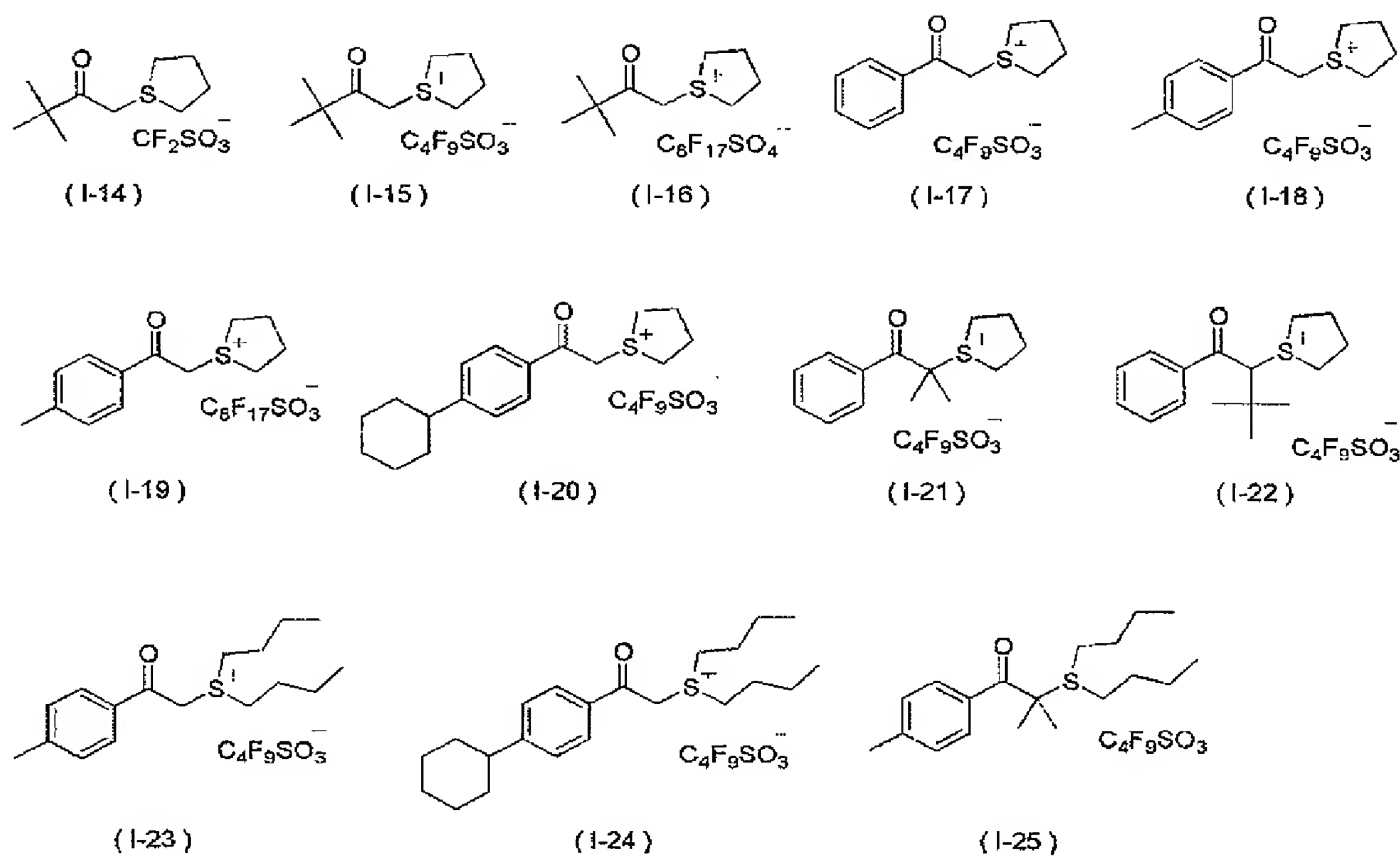
[0089]

[Formula 21]



[0090]

[Formula 22]

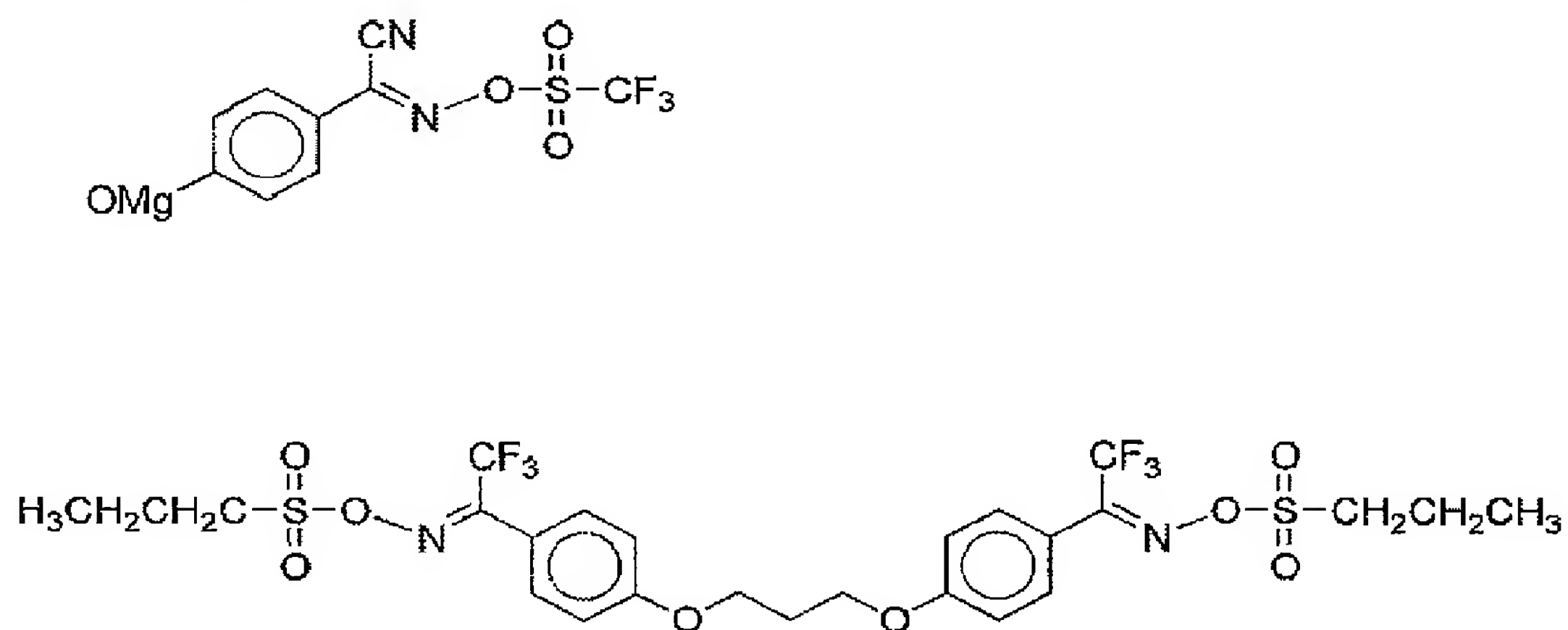


[0091]

The example of other acid generators is given to below.

[0092]

[Formula 23]



[0093]

(B) As an ingredient, above (PAG1), (PAG2), and (PAG6) are preferred, and they are (PAG2) more preferably (PAG1).

[0094]

(B) A compound which generates organic sulfonic acid by operation of active light or radiation as an ingredient It is desirable in [it may call the following (B1)].

[0095]

(B) A compound which generates carboxylic acid by operation of active light or radiation further as an ingredient in addition to the above (B1) [It may be called (B-2) below] and containing are preferred. (B1) Many performances, such as sensitivity and resolution, can be raised by using an ingredient and the (B-2) ingredient together.

(B-2) As an ingredient, that from which (PAG1), (PAG2), inner (PAG6) Zfor anion $^-$, and X^- are a carboxylic acid anion is mentioned.

(B1) a mass ratio of an ingredient/(B-2) ingredient -- usually -- 99.9 / 0.1 – 50/50 -- desirable -- 99 / 1 – 60/40 -- it is 98 / 2 – 70/30 more preferably.

[0096]

(B1) A compound of an ingredient and the (B-2) ingredient can be used combining an one-sort independent or two sorts or more.

[0097]

An addition of a compound which decomposes by the exposure of such active light or radiation, and generates acid, more than 0.001 mass % is usually used below by 40 mass % from a film-shaped point from a point of sensitivity on the basis of solid content in a constituent -- desirable -- 0.1 to 10 mass % -- it is used in the range of 0.1 – 10 mass % still more preferably.

[0098]

[3]Nitrogen-containing basic compound (C)

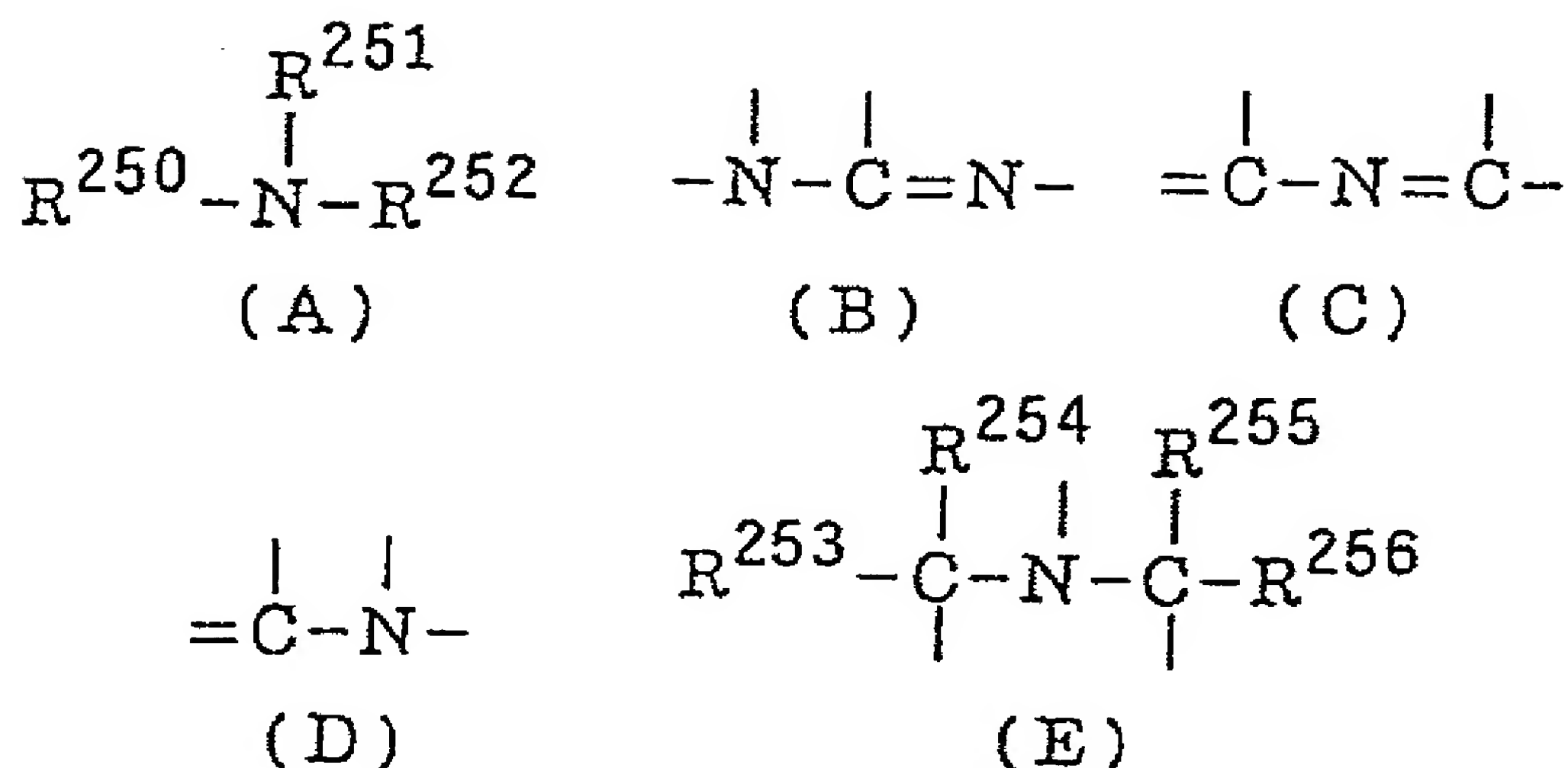
In this invention, it is preferred from viewpoints of improved efficiency, such as resolution, improvement in preservation stability, etc. to use a nitrogen-containing basic compound.

A desirable nitrogen-containing basic compound which can be used by this invention is a compound whose basicity is stronger than phenol.

As desirable chemical environment, structure of following formula (A) – (E) can be mentioned. Formula (B) – (E) may be a part of ring structure.

[0099]

[Formula 24]



[0100]

Here R^{250} , R^{251} , and R^{252} , It may be the same, or may differ, express a hydrogen atom, the alkyl group of 1–20 carbon numbers, the amino alkyl group of 1–20 carbon numbers, the hydroxyalkyl group of 1–20 carbon numbers, or the aryl group of 6–20 carbon numbers, and here, It may combine with each other and R^{251} and R^{252} may form a ring.

R^{253} , R^{254} , R^{255} , and R^{256} may be the same, or may differ from each other, and express an alkyl group of 1–6 carbon numbers.

A desirable compound is a nitrogen-containing basic compound which has two or more nitrogen atoms of different chemical environment in a monad, and is a compound which has especially a compound or an alkylamino group including both ring structures containing an amino group and a nitrogen atom preferably.

[0101]

As a desirable example, guanidine, aminopyridine, amino alkyl pyridine, Aminopyrrolidine, indazole, imidazole, a pyrazole, pyrazine, pyrimidine, a pudding, imidazoline, pyrazoline, a piperazine, amino morpholine, amino alkyl morpholine, etc. are mentioned. May have these compounds and a substituent a desirable substituent, They are an amino group, an amino alkyl group, an alkylamino group, an amino aryl group, an arylamino group, an alkyl group, an alkoxy group, an acyl group, an acyloxy group, an aryl group, an aryloxy group, a nitro group, a hydroxyl group, and a cyano group.

[0102]

As a desirable compound, especially Guanidine, 1,1-dimethylguanidine, 1,1,3,3-tetramethyl guanidine, imidazole, 2-methylimidazole, 4-methyl imidazole, N-methylimidazole, 2-phenylimidazole, 4,5-diphenylimidazole, 2,4,5-triphenylimidazole, 2-aminopyridine, 3-aminopyridine, 4-aminopyridine, 2-dimethylamino pyridine, 4-dimethylaminopyridine, 2-diethylamino pyridine, 2-(aminomethyl) pyridine, 2-amino-3-methylpyridine, 2-amino-4-methylpyridine, 2-amino-5-methylpyridine, 2-amino-6-methylpyridine, 3-aminoethyl pyridine, 4-aminoethyl pyridine, 3-aminopyrrolidine, A piperazine, N-(2-aminoethyl) piperazine, N-(2-aminoethyl) piperidine, 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine, 4-piperidino piperidine, 2-imino piperidine, 1-(2-aminoethyl) pyrrolidine, a pyrazole, 3-amino-5-methyl pyrazole, a 5-amino-3-methyl-1-p-tolyl pyrazole, pyrazine, 2-(aminomethyl)-5-methyl pyrazine, pyrimidine, 2,4-diaminopyrimidine, Although 4,6-dihydroxypyrimidine, 2-pyrazoline, 3-pyrazoline, N-amino morpholine, N-(2-aminoethyl) morpholine, etc. are mentioned, it is not limited to this.

[0103]

A tetra-alkyl-ammonium-salt type nitrogen-containing basic compound can also be used. Especially in these, tetra alkylammonium hydroxide (tetramethylammonium hydroxide, tetraethylammoniumhydroxide, tetra-(n-butyl) ammonium hydroxide, etc.) of the carbon numbers 1-8 is preferred.

These nitrogen-containing basic compounds are independent, or are used together two or more sorts.

[0104]

As for a using rate in a constituent of an acid generator and a nitrogen-containing basic compound, it is preferred that it is (total amount of acid generator)/(nitrogen-containing basic compound) (mole ratio) = 2.5 - 300. This mole ratio may serve as low sensitivity by less than 2.5, resolution may decline, and if 300 is exceeded, **** of a resist pattern may become large by temporality to exposure afterbaking processing, and resolution may also decline. a (acid generator) -- / (nitrogen-containing basic compound) (mole ratio) -- desirable -- 5.0-200 -- it is 7.0-150 still more preferably.

[0105]

[4]Surface-active agents

In this invention, surface-active agents can be used and it is desirable from viewpoints of film production nature, the adhesion of a pattern, developing defect reduction, etc.

[0106]

As a surface-active agent being concrete, polyoxyethylene lauryl ether,

Polyoxyethylene stearylether, polyoxyethylene cetyl ether, Polyoxyethylene alkyl ether, such as polyoxyethylene oleylether. Polyoxyethylene alkyl aryl ether, such as polyoxyethylene octylphenol ether and polyoxyethylene nonyl phenol ether.

Polyoxyethylene polyoxypropylene block copolymer. Sorbitan monolaurate, sorbitan monopalmitate, sorbitan monostearate, Sorbitan fatty acid ester species, such as sorbitan monooleate, sorbitan trioleate, and sorbitan tristearate, Polyoxyethylene sorbitan monolaurate, polyoxyethylene sorbitan monopalmitate,

Polyoxyethylenesorbitan monostearate, polyoxyethylene sorbitan trioleate, The Nonion system surface-active agents, such as polyoxyethylene sorbitan fatty acid ester, such as polyoxyethylene sorbitan tristearate, EFUTOPPUF301, EF303, EF352 (made in new Akita Chemicals), the megger fuck F171, F173 (made by Dainippon Ink & Chemicals, Inc.), Fluorad FC430, FC431 (made by Sumitomo 3M), Asahi guard AG710, the Sir chlorofluocarbon S-382, SC101, SC102, SC103, SC104, SC105, SC106 (made by Asahi Glass Co., Ltd.), A fluorochemical surfactant or silicon system surface-active agents, such as Troysol S-366 (made in Troy Chemical), Organosiloxane polymer KP341 (made by Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), an acrylic acid series or methacrylic acid series (**) polymerization poly flow No.75, No.95 (product made from Kyoeisha Fatty chemistry Industry), etc. can be mentioned. Two or less mass parts of loadings of these surface-active agents are usually one or less mass part preferably per solid content 100 mass part in a constituent of this invention.

It may add independently and these surface-active agents can also be added in some combination.

[0107]

As a surface-active agent, it is preferred to contain either a fluorine system and/or a silicon system surface-active agent (a fluorochemical surfactant and a silicon system surface-active agent, a surface-active agent containing both a fluorine atom and a silicon atom) and two sorts or more.

As these surface-active agents, for example JP,62-36663,A, JP,61-226746,A, JP,61-226745,A, JP,62-170950,A, JP,63-34540,A, JP,7-230165,A, JP,8-62834,A, JP,9-54432,A, JP,9-5988,A, JP,2002-277862,A, a U.S. Pat. No. 5405720 specification, The No. 5360692 specification, the No. 5529881 specification, the No. 5296330 specification, The No. 5436098 specification, the No. 5576143 specification, the No. 5294511 specification, and a surface-active agent given [the] in the No. 5824451 specification can be mentioned, and a surface-active agent of the following marketing can also be used as it is.

As a surface-active agent of marketing which can be used, for example

EFUTOPPEF301, EF303, (made in new Akita Chemicals), Fluorad FC430, 431 (made by Sumitomo 3M), the megger fuck F171, F173, F176, F189, R08 (made by Dainippon Ink & Chemicals, Inc.), A fluorochemical surfactant or silicon system surface-active agents, such as the Sir chlorofluorocarbon S-382, SCs 101, 102, 103, 104, 105, and 106 (made by Asahi Glass Co., Ltd.), and Troysol S-366 (made in Troy Chemical), can be mentioned. Polysiloxane polymer KP-341 (made by Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) can be used as a silicon system surface-active agent.

[0108]

Besides a publicly known thing as shown above as a surface-active agent, A surface-active agent using a polymer which has the fluoro aliphatic group drawn from a fluoro aliphatic compound manufactured by the telomerization method (called the telomer process) or the co-oligomerization method (called the oligomer method) can be used. A fluoro aliphatic compound is compoundable by a method indicated to JP,2002-90991,A.

As a polymer which has a fluoro aliphatic group, a copolymer with a monomer, acrylate (poly (oxyalkylene)), and/or (poly (oxyalkylene)) methacrylate which have a fluoro aliphatic group is preferred, Block copolymerization also of what is distributed irregularly may be carried out. As a poly (oxyalkylene) group, A poly (oxyethylene) group, a poly (oxypropylene) group, a poly (oxybutylene) basis, etc. are mentioned, A unit which has the alkylene of different chain length in the same chain length, such as poly (block coupling frame of oxyethylene, oxypropylene, and oxyethylene) and a poly (block coupling frame of oxyethylene and oxypropylene) basis, may be sufficient. A copolymer of a monomer and acrylate (poly (oxyalkylene)) (or methacrylate) which have a fluoro aliphatic group not only in a copolymer 2 yuan, A monomer which has two or more sorts of different fluoro aliphatic groups, and a copolymer of three or more element systems which carried out copolymerization of two or more sorts of different acrylate (poly (oxyalkylene)) (or methacrylate) etc. simultaneously may be sufficient.

For example, the megger fuck F178, F-470, F-473, F-475, F-476, and F-472 (made by Dainippon Ink & Chemicals, Inc.) can be mentioned as a commercial surface-active agent. A copolymer of acrylate (or methacrylate) and acrylate (poly (oxyalkylene)) (or methacrylate) which have a C_6F_{13} group, A copolymer of acrylate (or methacrylate), acrylate (poly (oxyethylene)) (or methacrylate), and acrylate (poly (oxypropylene)) (or methacrylate) which have a C_6F_{13} group, A copolymer of acrylate (or methacrylate) and acrylate (poly (oxyalkylene)) (or methacrylate) which have a C_8F_{17} group, A copolymer etc. of acrylate (or methacrylate), acrylate (poly (oxyethylene)) (or

methacrylate), and acrylate (poly (oxypropylene)) (or methacrylate) which have a C_8F_{17} group can be mentioned.

[0109]

the amount of surface-active agent used receives the positive resist composition whole quantity (except for a solvent) — desirable — 0.0001 to 2 mass % — it is 0.001 to 1 mass % more preferably.

[0110]

[6]Other ingredients

A positive resist composition of this invention can be made to contain a color, an optical base generator, etc. further if needed.

[0111]

1. Color

A color can be used in this invention.

There are fat dye and a basic stain as a suitable color. Specifically Oil yellow #101, oil yellow #103, oil pink #312, oil green BG, Oil blue BOS and oil blue #603, the oil black BY, Oil black BS, the oil black T-505 (above Orient chemical industry incorporated company make), Crystal Violet (CI42555), Methyl Violet (CI42535), rhodamine B (CI45170B), malachite green (CI42000), methylene blue (CI52015), etc. can be mentioned.

[0112]

2. Optical base generator

As an optical base generator which can be added to a constituent of this invention, JP,4-151156,A, 4-162040, 5-197148, It is mentioned [5-5995, 6-194834, 8-146608, 10-83079, and European patent / No. 622682] by compound of a statement, and specifically, 2-nitrobenzyl carbamate, a 2,5-dinitrobenzylcyclohexyl carbamate, an N-cyclohexyl-4-methylphenyl sulfonamide, an 1,1-dimethyl- 2-phenylethyl N-isopropyl KABA mate, etc. can use conveniently. These optical base generators are added for the purpose of an improvement of resist shape etc.

[0113]

3. Solvents

A resist composition of this invention is melted in a solvent which dissolves each above-mentioned ingredient, and is applied on a base material. As solids concentration of all the resist components, it is preferred to usually consider it as 2 – 30 mass %, and 3 – 25 mass % is more preferred.

As a solvent used here, ethylene dichloride, cyclohexanone, Cyclopentanone, 2-heptanone, gamma-butyrolactone, methyl ethyl ketone, Ethylene glycol monomethyl

ether, ethylene glycol monoethyl ether, 2-methoxy ethyl acetate, ethylene glycol monoethyl ether acetate, Propylene glycol monomethyl ether, propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, Toluene, ethyl acetate, methyl lactate, ethyl lactate, methoxy methyl propionate, ethoxyethyl propionate, methyl pyruvate, ethyl pyruvate, pyruvic acid propyl, N.N-dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, N-methyl pyrrolidone, a tetrahydrofuran, etc. are preferred — these solvents — it is used, independent or mixing.

[0114]

A resist composition of this invention is applied on a substrate, and forms a thin film. As for thickness of this coating film, 0.05–4.0 micrometers is preferred.

[0115]

In this invention, commercial inorganic matter or an organic antireflection film can be used as occasion demands. An antireflection film can also be applied and used for the resist upper layer.

[0116]

As an antireflection film used as a lower layer of resist, both inorganic film types, such as titanium, a titanium dioxide, titanium nitride, chrome oxide, carbon, and an amorphous silicon, and an organic layer type which consists of an extinction agent and a polymeric material can be used. The former needs equipment of a vacuum evaporator, a CVD system, a sputtering system, etc. for film formation. As an organic antireflection film, for example A condensation product of a diphenylamine derivative given in JP,7-69611,B, and formaldehyde denaturation melamine resin, What consists of alkalis soluble resin and an extinction agent, a maleic anhydride copolymer given in a U.S. Pat. No. 5294680 item, and a reactant of a diamine type extinction agent, A thing containing a resin binder given in JP,6-118631,A, and a methylolmelamine system heat cross linking agent, An acrylic resin type antireflection film which has a carboxylic acid group, an epoxy group, and an extinction group given in JP,6-118656,A in the same intramolecular, What consists of methylolmelamine and a benzophenone series extinction agent given in JP,8-87115,A, a thing which added a low molecule extinction agent to polyvinyl alcohol resin given in JP,8-179509,A, etc. are mentioned.

[0117]

An organic antireflection film of marketing of DUV30 series by brewer Saiensu-Sha, DUV-40 series, AR-2 made from SHIPURE, AR-3, and AR-5 grade can also be used as an organic antireflection film.

[0118]

In manufacture of a precision integrated circuit device, etc., a pattern formation

process to a resist film top, a substrate (example: -- silicon / diacid-ized silicon covering board, a glass substrate, and an ITO board.) A positive resist composition of this invention is applied to tops, such as quartz / chrome oxide covering board, then they are irradiated with X-rays, an electron beam, an ion beam, or EUV, and a good resist pattern can be formed in them by heating, developing negatives, rinsing and drying.

[0119]

As an alkali developing solution of a resist composition of this invention, Sodium hydroxide, a potassium hydrate, sodium carbonate, a sodium silicate, Inorganic alkali, such as metasilicic acid sodium and an ammonia solution, ethylamine, Secondary amines, such as primary amines, such as n-propylamine, diethylamine, and di-n-butylamine. Tertiary amines, such as triethylamine and methyldiethylamine, dimethylethanolamine, Alcohol amines, such as Tori ethano-amine, tetramethylammonium hydroxide, Solution (usually 0.1 to 20 mass %) of alkali, such as cyclic amines, such as quarternary ammonium salt, such as tetraethylammoniumhydroxide and Kolin, pyrrole, and piperidine, can be used. Surface-active agents, such as alcohols, such as isopropyl alcohol, and the Nonion system, can also be used for solution of the above-mentioned alkali, carrying out adequate amount addition.

inside of these developing solutions -- desirable -- quaternary ammonium salt -- they are tetramethylammonium hydroxide and Kolin still more preferably.

The pH of an alkali developing solution is usually 10.0-15.0.

[Example]

[0120]

Hereafter, although an example explains this invention in more detail, thereby, the contents of this invention are not limited.

[0121]

[A synthetic example]

(i) Composition of a binder (T-1)

35.74 g (0.05 mol) of phenolic compounds (1) shown below in a reaction vessel are dissolved in 200 g of propylene-glycol-monomethyl-ether acetate (the following PGMEA and abbreviation), This solution was decompressed to 60 ** and 20mmHg, and about 40-g solvent was distilled off with the water which remains in a system. It cooled to 20 **, 49.75 g (0.18 mol) of protection reacting agents (1) and 2.5 g of p-toluenesulfonic acid were added, and it agitated at the room temperature for 2 hours. Then, 3.0 g of triethylamine was added, it neutralized, and the ethyl acetate 50g

and the water 50g performed washing operation 3 times. Then, the amount of solvents was adjusted and the solution of 30 mass % of the binder (T-1) which is the (T) constituent compound was obtained. The protection rate to all the phenolic OH(s) from ^1H and ^{13}C -NMR analysis was 59.3%.

[0122]

(ii) Composition of a binder (T-3)

35.74 g (0.05 mol) of phenolic compounds (1) shown below in a reaction vessel, PGMEA200g, the potassium carbonate 41.46g (0.05 mol), and 40.96 g (0.21 mol) of protection reacting agents (4) (bromoacetic acid t-Bu ester) were added, and the reaction solution was heated at 100 **. After stirring for 3 hours, the reaction solution was cooled radiationally to the room temperature, and 0.1 N-HCl solution was added, and it neutralized, and washed by adding 50 ml of ethyl acetate, and 50 ml of distilled water. Then, the amount of solvents was adjusted and the solution of 30 mass % of a binder (T-3) was obtained. The protection rate to all the phenolic OH(s) from ^1H and ^{13}C -NMR analysis was 68.8%.

[0123]

(iii) Composition of a binder (T-5)

34.04 g (0.05 mol) of phenolic compounds (2) shown below, PGMEA150ml, 25.04 g (0.2475 mol) of triethylamine, and 2.0 g of 4-dimethylaminopyridine were added and agitated in the reaction vessel. Then, 100 ml of tetrahydrofurans solution of 54.02 g (0.2475 mol) of protection reacting agents (5) (di-t-butyldicarbonate) was dropped over 2 hours. After agitating after dropping for further 3 hours, the HCl solution of 0.1N neutralized and 50 ml of ethyl acetate and 50 ml of distilled water performed washing and extraction. After separating an organic layer, the amount of solvents was adjusted and the solution of 30 mass % of a binder (T-5) was obtained. The protection rate to all the phenolic OH(s) from ^1H and ^{13}C -NMR analysis was 74.3%.

[0124]

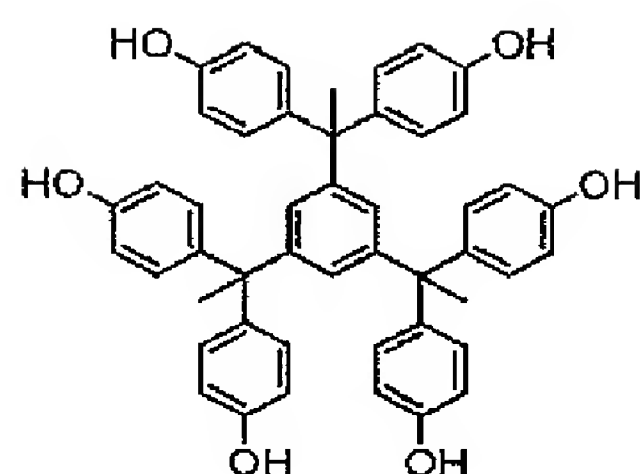
A binder (T-2), (T-4), and - (T-6) (T-8) were obtained by the same method as the above-mentioned synthetic example except changing the phenolic compound and protection reacting agent to be used.

[0125]

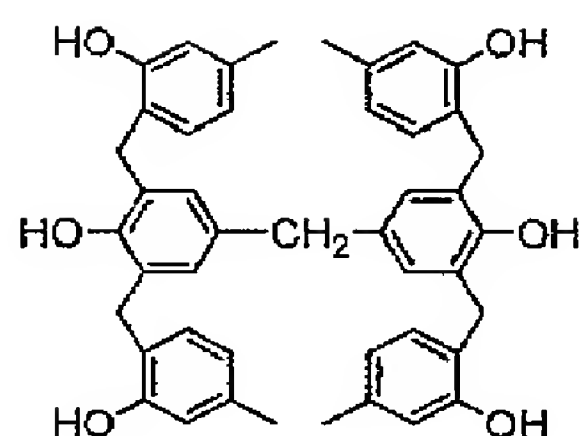
Below, the structure of phenolic compound (1) - (3) and protection reacting agent (1) - (5) is shown.

[0126]

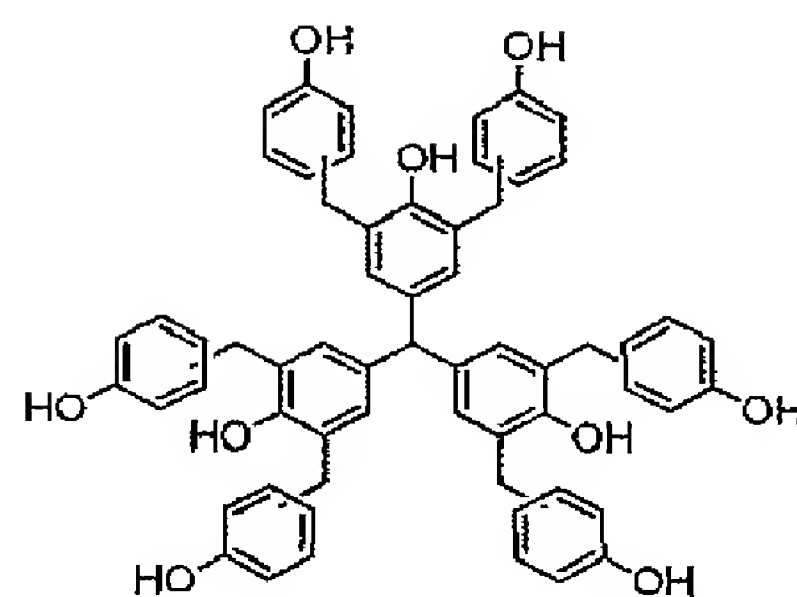
[Formula 25]



フェノール化合物(1)



フェノール化合物(2)

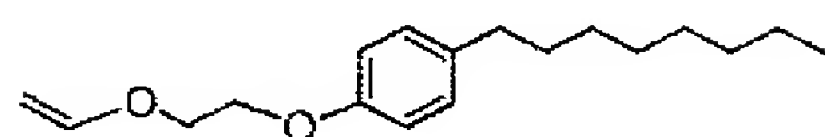


オルト置換体/パラ置換体の混合物

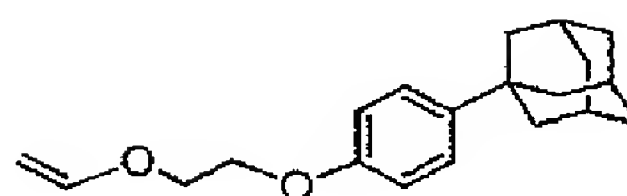
フェノール化合物(3)

[0127]

[Formula 26]



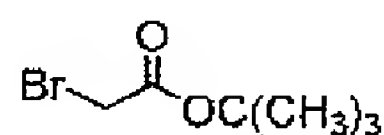
保護反応剤(1)



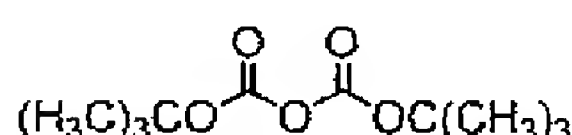
保護反応剤(2)



保護反応剤(3)



保護反応剤(4)



保護反応剤(5)

[0128]

Protection reacting agent (1) When - (3) is used, phenolic OH in phenolic compound (1) - (3) will be protected by an acetal. When a protection reacting agent (4) is used, phenolic OH in phenolic compound (1) - (3) will be protected by t-butoxy carbonylmethyl. When a protection reacting agent (5) is used, phenolic OH in phenolic compound (1) - (3) will be protected by t-butoxycarbonyl.

[0129]

phenolic compound (1) - (3) and protection reacting agent (1) - (5) — each — acquisition — it is easy or can compound using a conventional method.

[0130]

The mother-nucleus phenolic compound, protection reacting agent, and protection rate which were used for the compound binder are summarized in Table 1, and are

shown.

[0131]

[Table 1]

表 1

バインダー	母核 フェノール 化合物	母核フェノール 化合物の分子量	保護 反応剤	保護率 (全フェノールOH に対するモル%)
T-1	(1)	714.84	(1)	59.3
T-2	(1)	714.84	(3)	78.2
T-3	(1)	714.84	(4)	68.8
T-4	(2)	680.83	(2)	64.6
T-5	(2)	680.83	(5)	74.3
T-6	(3)	929.06	(1)	54.8
T-7	(3)	929.06	(2)	60.7
T-8	(3)	929.06	(4)	62.2

[0132]

[Examples 1-18 and the comparative examples 1-5]

(i) Preparation of a resist composition

The binder of this invention: 0.948g (94.5% of the solid content in resist)

Addition resin: Quantity shown in the following table 2 (however replacing with the binder of this invention addition)

Acid generator: 0.05g (5.0% of the solid content in resist)

Organic-base nature compound: 0.003g (0.3% of the solid content in resist)

Surface-active agent: 0.002g (0.2% of the solid content in resist; 99.7 ppm of the whole resist liquid)

It was made to dissolve in the solvent shown in the following table 2, and solids concentration prepared the solution of 5.0 mass %. This solution was filtered with a 0.1-micrometer Teflon filter, and the positive-resist liquid of Examples 1-18 was obtained.

The binder was transposed to the comparison binder, or binder concentration was changed, and the positive-resist liquid of the comparative examples 1-5 was obtained

by the same method as the above.

[0133]

(ii) Pattern production and evaluation (EB)

The positive-resist liquid prepared as mentioned above was uniformly applied on the silicon wafer which performed hexamethyldisilazane treatment using the spin coater, stoving was performed for 120 ** 90 seconds, and the positive-resist film of 0.3 micrometer of thickness was formed. Electron beam irradiation was performed to this resist film using the electron beam lithography system (Hitachi HL750, accelerating voltage 50KeV). After carrying out bake for 90 seconds and immersing 110 ** for 60 seconds using 2.38 mass % tetramethylammonium hydroxide (TMAH) solution after the exposure, it rinsed and dried with water for 30 seconds. The following method estimated the obtained pattern.

[0134]

[Sensitivity]

The sectional shape of the obtained pattern was observed using the scanning electron microscope (Hitachi, Ltd. make S-4300). The minimum irradiation energy when resolving a 150-nm line (line: space =1:1) was made into sensitivity.

[0135]

[Resolution]

Marginal resolution (a line and a space are separation resolvings) in the dose which shows the above-mentioned sensitivity was made into resolution.

[0136]

[Pattern profile]

The section of the portion with a linewidth of 150 nm (line/space =1:1) was observed by SEM (Hitachi Make S-8840), and the following standards estimated.

A: When both of angles of a pattern side wall and a substrate and angles of a pattern side wall and a pattern surface are 90**2 times.

B: Although the angle of a pattern side wall and a substrate is 90**2 times, when the angle of a pattern side wall and a pattern surface is 85 degrees [less than 88] or more or 92 degrees [less than 95] or more. Or although the angle of a pattern side wall and a pattern surface is 90**2 times, when the angle of a pattern side wall and a substrate is 85 degrees [less than 88] or more or 92 degrees [less than 95] or more.

C: When both of angles of a pattern side wall and a substrate and angles of a pattern side wall and a pattern surface are 85 degrees [less than 88] or more or 92 degrees [less than 95] or more.

D: When T-top shape is seen, or when the whole pattern surface is round when the

angle of a pattern side wall and a substrate is less than 85 degrees or 95 degrees or more.

[0137]

[Line edge roughness]

The distance from the base line which should have edge using scanning electronic ***** (Hitachi Make S-9220) about arbitrary 30 in 50 micrometers of the length directions of the 150-nm line pattern in the dose which shows the above-mentioned sensitivity was measured, it asked for standard deviation, and 3sigma was computed.

[0138]

(Evaluation (EB) of the line edge roughness in [PED] a vacuum)

** in a vacuum chamber is set for the silicon wafer which applied the positive-resist film produced as mentioned above, With the dose which shows the above-mentioned sensitivity using the above-mentioned electron beam lithography system, 3 hours afterward, as mentioned above, after carrying out bake (heat-treatment) of the electron-beam-irradiation and exposure direct rear stirrup for 90 seconds, it performed the development and obtained 110 ** of line patterns. And line edge roughness was evaluated like the above about the 150-nm line pattern by which the development might be carried out by performing bake immediately after electron beam irradiation, and the 150-nm line pattern which performs bake and might be carried out in the development 3 hours after electron beam irradiation. Change of line edge roughness was computed from the following formulas.

Line-edge-roughness change = in [PED] a vacuum (line edge roughness of the 150-nm line pattern by which the development might be carried out by performing bake immediately after electron beam irradiation) – (line edge roughness of the 150-nm line pattern produced by performing bake 3 hours after electron beam irradiation, and carrying out a development)

[0139]

An evaluation result is shown in Table 2.

[0140]

[Table 2]

表2

		組 成						評 価				
		バインダー (レジスト固形分 中の濃度/%)	添加樹脂 (質量/g) (レジスト 固形分中の 濃度/%)	酸発生剤 (質量比)	塩基 性化 合物	界面 活性 剤	溶剤 (質量比)	感度 (μC)	解像 力 (nm)	パターン 形状	ライン エッジ ラフネス (nm)	真空中 PEDにお けるライン エッジラフ ネス変化 (nm)
実 施 例	1	T-1(94.5)	—	B-1	N-2	D-2	S-1	3.5	85	B	4.3	0.2
	2	T-1(94.5)	—	B-1/B-3 (90/10)	N-2	D-2	S-1	3.5	80	B	4.1	0.1
	3	T-1(84.5)	A-1 (0.1) (10.0)	B-1	N-2	D-2	S-1	3.0	85	A	4.3	0.2
	4	T-2(94.5)	—	B-1	N-1	D-1	S-1	3.5	85	A	4.4	0.2
	5	T-3(94.5)	—	B-2	N-3	D-3	S-1	3.0	80	A	4.2	0.1
	6	T-4(94.5)	—	B-2	N-1	D-1	S-1	3.0	85	A	4.2	0.2
	7	T-4(94.5)	—	B-2	N-1	D-1	S-1/S-2 (80/20)	3.0	85	A	4.0	0.1
	8	T-4(84.5)	A-2 (0.1) (10.0)	B-2	N-1	D-1	S-1	2.5	85	A	4.1	0.1
	9	T-4(74.5)	A-2 (0.2) (20.0)	B-2	N-1	D-1	S-1	2.5	85	A	4.2	0.1
	10	T-4(64.5)	A-2 (0.3) (30.0)	B-2	N-1	D-1	S-1	3.0	85	A	4.4	0.2
	11	T-4(50.0)	A-2 (0.446) (44.5)	B-2	N-1	D-1	S-1	3.0	85	A	4.4	0.2
	12	T-5(94.5)	—	B-2	N-1	D-3	S-1	3.0	85	A	4.3	0.2
	13	T-6(94.5)	—	B-1	N-2	D-1	S-1	3.5	80	A	3.9	0.1
	14	T-7(94.5)	—	B-2	N-2	D-3	S-1	3.0	85	A	4.4	0.1
	15	T-8(94.5)	—	B-2	N-3	D-3	S-1/S-3 (90/10)	3.0	85	B	4.3	0.2
	16	T-8(79.5)	A-3 (0.15) (15.0)	B-2	N-3	D-3	S-1/S-3 (90/10)	3.0	85	A	4.3	0.1
	17	T-8(94.5)	—	B-1/B-4 /B-3 (70/20/10)	N-3	D-3	S-1/S-3 (90/10)	3.0	80	A	4.1	0.1
	18	T-8(84.5)	A-4 (0.1) (10.0)	B-2	N-3	D-4	S-1/S-2 (80/20)	3.0	80	A	3.9	0.1
比 較 例	1	H-1(94.5)	—	B-1	N-2	D-2	S-1	4.5	90	D	7.3	0.5
	2	H-1(84.5)	A-1 (0.1) (10.0)	B-1	N-2	D-2	S-1	4.5	90	C	6.9	0.5
	3	H-2(94.5)	—	B-1	N-2	D-2	S-1	5.0	95	D	7.5	0.6
	4	H-2(94.5)	—	B-1/B-3 (90/10)	N-2	D-2	S-1	5.0	95	D	7.7	0.6
	5	T-4(46.0)	A-2 (0.486) (48.5)	B-2	N-1	D-1	S-1	4.5	95	C	6.9	0.4

[0141]

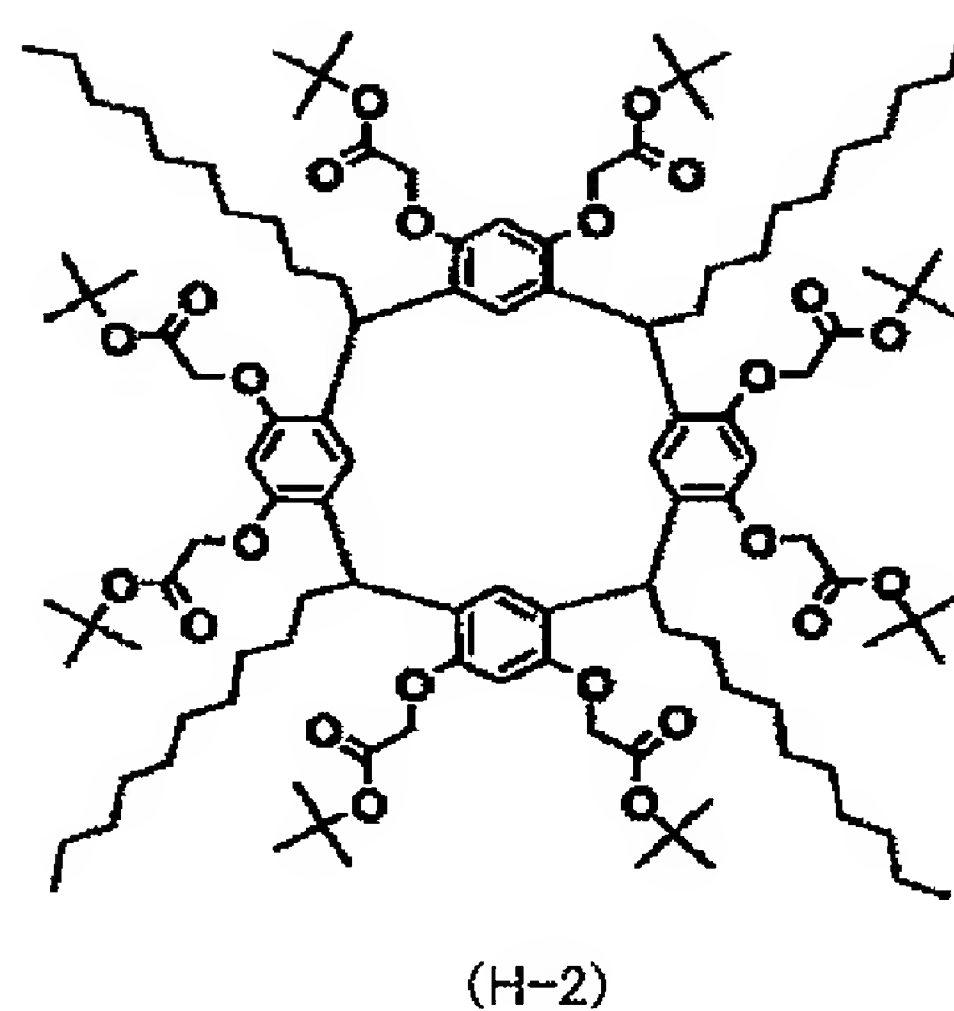
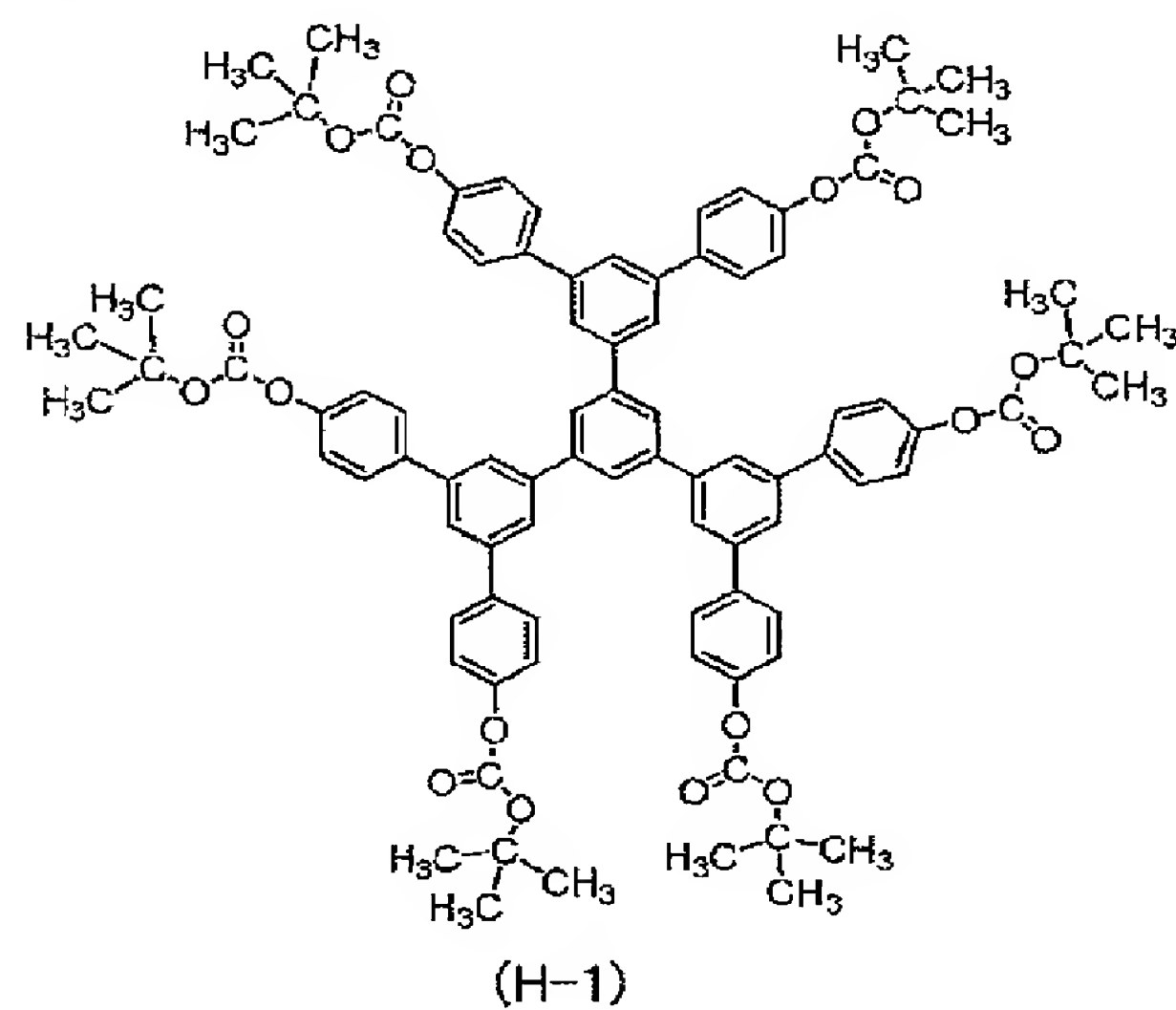
The cable address shown in Table 2 is shown below.

[0142]

a comparison binder (H-1) — and (H-2) —

[0143]

[Formula 27]

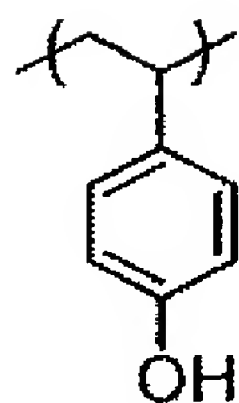


[0144]

Addition resin

[0145]

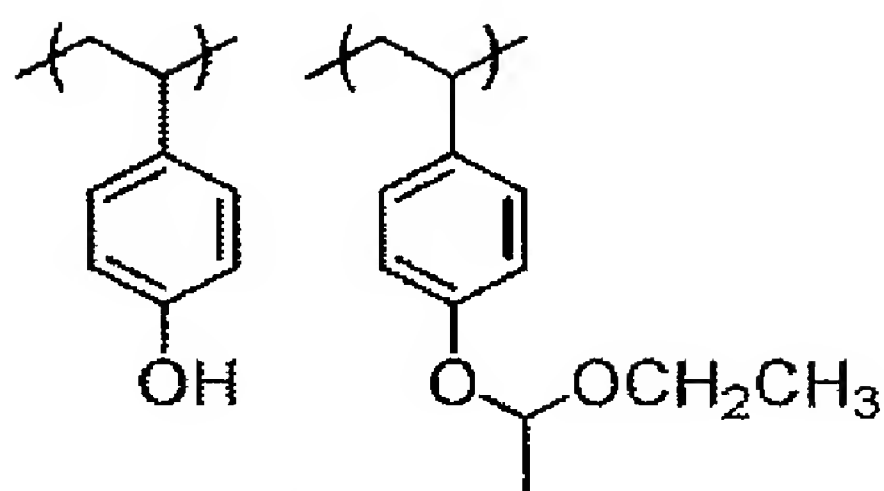
[Formula 28]



A-1

重量平均分子量: 7500

分散度: 1.08

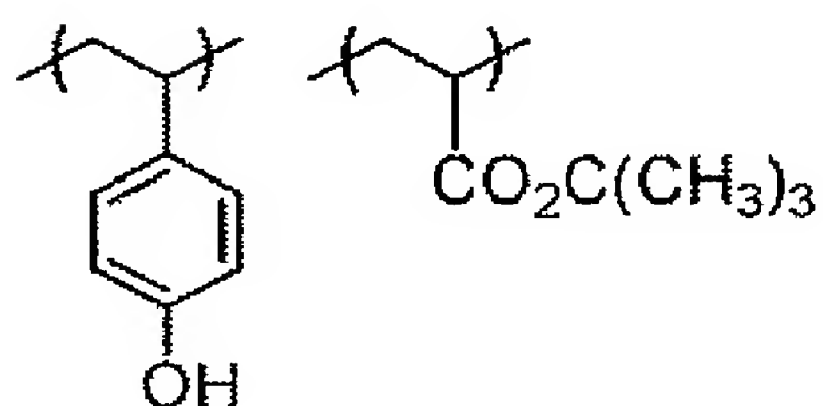


A-2

重量平均分子量: 7800

分散度: 1.08

アセタール保護率: 35mol%

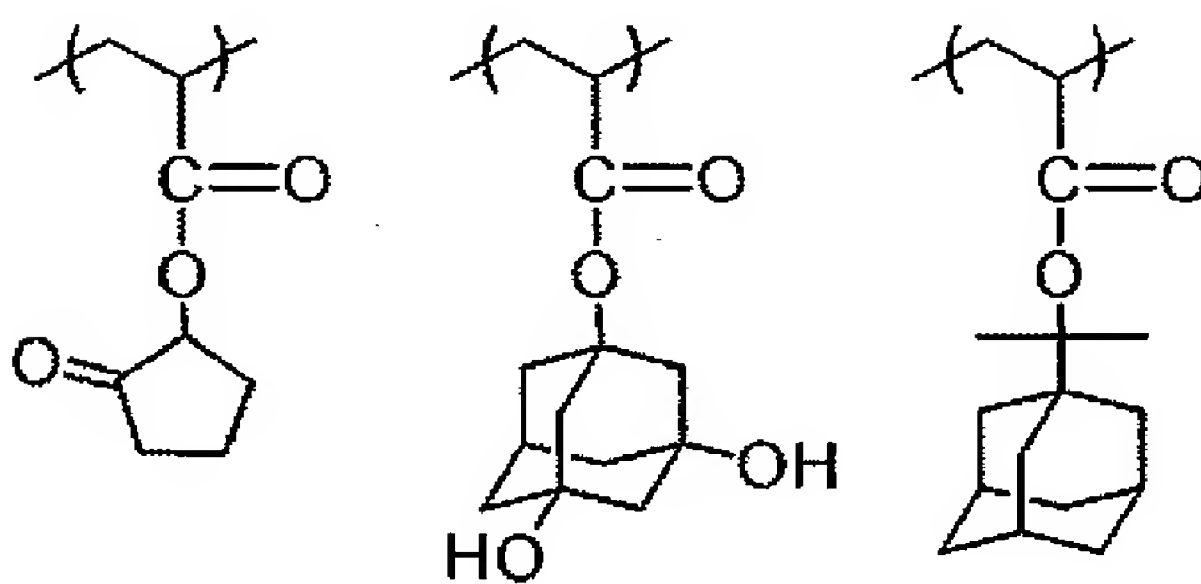


A-3

重量平均分子量: 13000

分散度: 1.57

組成比(左から): 64/36



A-4

重量平均分子量: 8600

分散度: 1.54

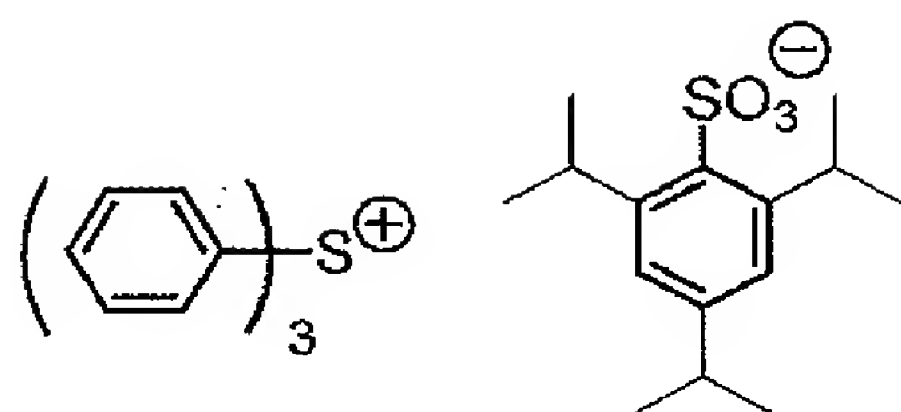
組成比(左から): 38/41/21

[0146]

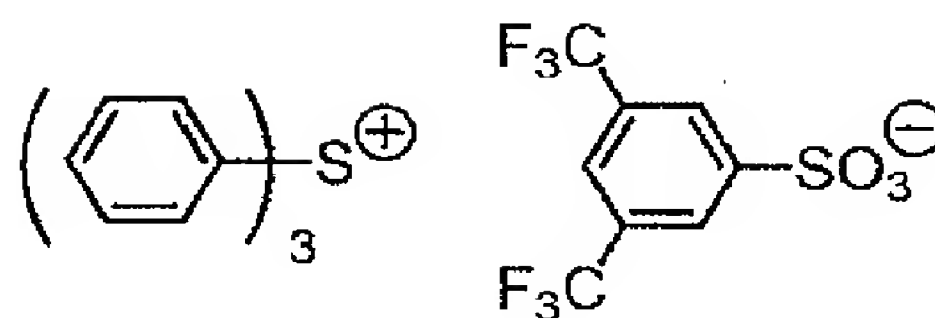
Acid generator

[0147]

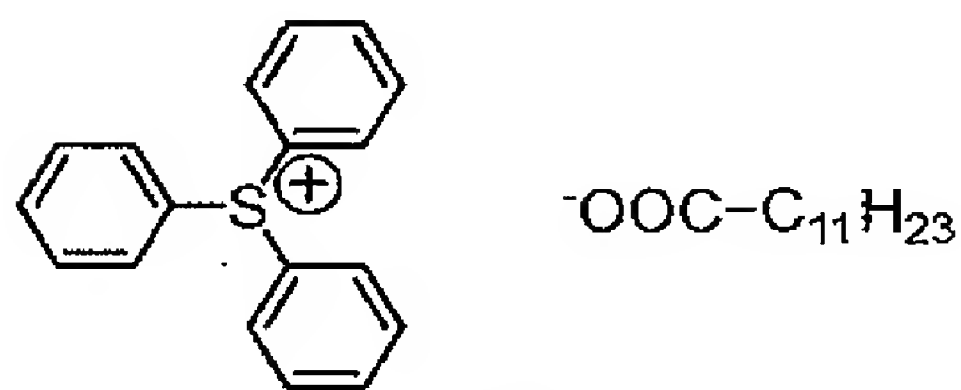
[Formula 29]



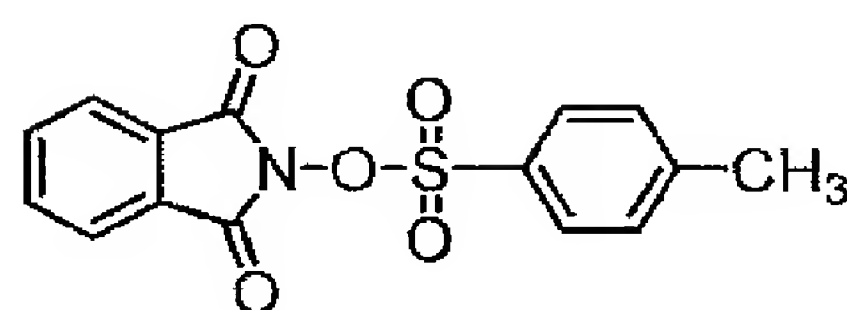
B-1



B-2



B-3



B-4

[0148]

Basic compound

N-1: Trioctylamine

N-2: 1,5-diazabicyclo [4.3.0]-5-nonene

N-3: 2,4,6-triphenylimidazole

[0149]

Surface-active agent

D-1: Megger fuck F176 (made by Dainippon Ink & Chemicals, Inc.)

D-2: Megger fuck R08 (made by Dainippon Ink & Chemicals, Inc.)

D-3: Troysol S-366 (made in Troy Chemical)

D-4: Polyoxyethylene lauryl ether

[0150]

Solvent

S-1: Propylene-glycol-monomethyl-ether acetate

S-2: Propylene glycol monomethyl ether

S-3: Ethyl lactate

[0151]

The positive resist composition of this invention shows sensitivity, resolution, pattern shape, and the characteristic outstanding about line edge roughness so that the result shown in Table 2 may show.

[0152]

[Examples 19-25 and the comparative examples 6-10]

(Pattern production and evaluation (EUV))

The resist film was obtained by the same method as Example 1 using each resist composition of the above-mentioned Examples 1, 2, 6, 8, 11, 15, and 17 and the comparative examples 1-5. However, resist thickness could be 0.15 micrometer. EUV light (wavelength of 13 nm) was used for the obtained resist film, field exposure was performed, changing 0.5 mJ of light exposures at a time in the range of 0 - 10.0mJ, and bake of the 110 more ** was carried out for 90 seconds. The dissolution rate in each light exposure was measured using tetramethylammonium hydroxide (TMAH) solution 2.38% after that, and the sensitivity curve was acquired. In this sensitivity curve, the light exposure in case the dissolution rate of resist is saturated was made into sensitivity, and dissolution contrast (gamma value) was computed from the inclination of the straight part of a sensitivity curve. It excels in dissolution contrast, so that a gamma value is large. These results were made into Examples 19-25 and the comparative examples 6-10, respectively.

An evaluation result is shown in Table 3.

[0153]

[Table 3]

表3

		感度 (mJ/cm ²)	γ 値
実 施 例	19	2.0	9.3
	20	2.0	9.5
	21	2.0	9.5
	22	2.0	9.8
	23	2.0	9.6
	24	2.5	9.6
	25	2.5	10.1
比 較 例	6	5.0	7.8
	7	5.0	7.5
	8	5.5	7.7
	9	5.5	7.4
	10	4.5	7.8

[0154]

The positive resist composition of this invention is excellent in sensitivity and dissolution contrast so that the result shown in Table 3 may show.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-309421

(P2005-309421A)

(43) 公開日 平成17年11月4日(2005.11.4)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
GO3F 7/039	GO3F 7/039 6O1	2H025
GO3F 7/004	GO3F 7/004 5O1	
H01L 21/027	H01L 21/30 5O2R	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 39 頁)

(21) 出願番号 特願2005-88353 (P2005-88353) (22) 出願日 平成17年3月25日 (2005.3.25) (31) 優先権主張番号 特願2004-89679 (P2004-89679) (32) 優先日 平成16年3月25日 (2004.3.25) (33) 優先権主張国 日本国 (JP) (特許庁注：以下のものは登録商標) 1. テフロン	(71) 出願人 000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼2 1 O 番地 (74) 代理人 100105647 弁理士 小栗 昌平 (74) 代理人 100105474 弁理士 本多 弘徳 (74) 代理人 100108589 弁理士 市川 和光 (74) 代理人 100115107 弁理士 高松 猛 (74) 代理人 100090343 弁理士 濱田 百合子
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物およびそれを用いたパターン形成方法

(57) 【要約】

【課題】 高エネルギー線、X線、電子線あるいはEUV光を使用する半導体素子の微細加工における性能向上技術の課題を解決することであり、高感度、高解像性、良好なパターン形状、及び良好なラインエッジラフネスを同時に満足するポジ型レジスト組成物を提供する。

【解決手段】 酸の作用によりアルカリ可溶性基を生じる基を含有する特定構造の化合物をレジスト組成物の固形分中、50質量%以上含有するとともに、活性光線または放射線の作用により酸を発生する化合物を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(T) 1 分子中に酸分解性基を少なくとも 2 つ以上含有し、芳香環とアルキレン鎖またはシクロアルキレン鎖とからなり、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が增大する化合物、をレジスト組成物の固形分中、50 質量%以上含有し、更に、(B) 活性光線または放射線の作用により酸を発生する化合物、を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

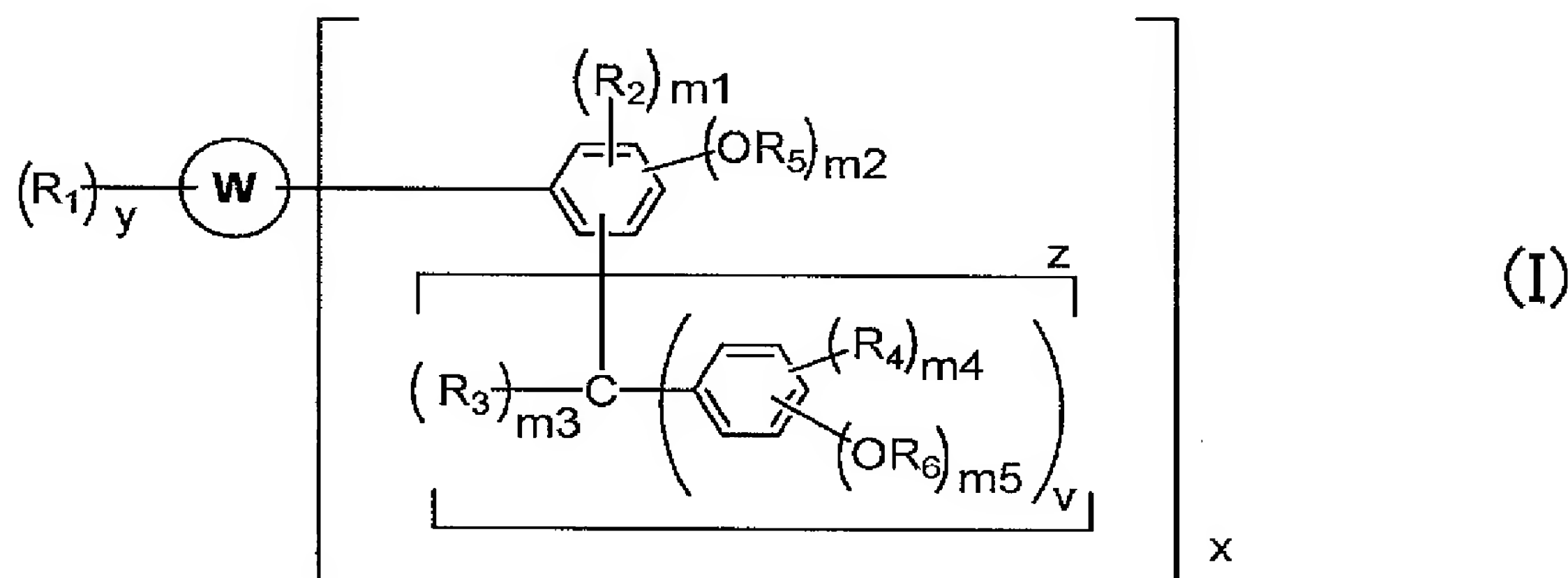
但し、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が增大する化合物 (T) はカリックスアレーンを含まない。

また、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が增大する化合物 (T) はポリマーではない。 10

【請求項 2】

(T) 成分の酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が增大する化合物が下記一般式 (I) で示される化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載のポジ型レジスト組成物。

【化 1】



一般式 (I) 中、

R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は、各々独立に、水素原子、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。複数の R_1 が結合して環を形成してもよい。複数の R_2 が結合して環を形成してもよい。複数の R_3 が結合して環を形成してもよい。複数の R_4 が結合して環を形成してもよい。また、複数の R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は互いに同じであっても異なってもよい。

R_5 及び R_6 は、各々独立に、水素原子、有機基を表し、複数の R_5 及び R_6 は互いに同じであっても異なってもよい。また、複数の R_5 及び R_6 のうち少なくとも 2 つは酸分解性基である。

W は単結合、直鎖状、分岐状あるいは環状のアルキレン基、アリーレン基、およびこれらの任意の組み合わせからなる基を表す。

x は正の整数を表す。

y は 0 以上の整数を表し、W が単結合の場合、y は 0 である。

z は 0 以上の整数を表す。

v は 0 以上の整数を表す。

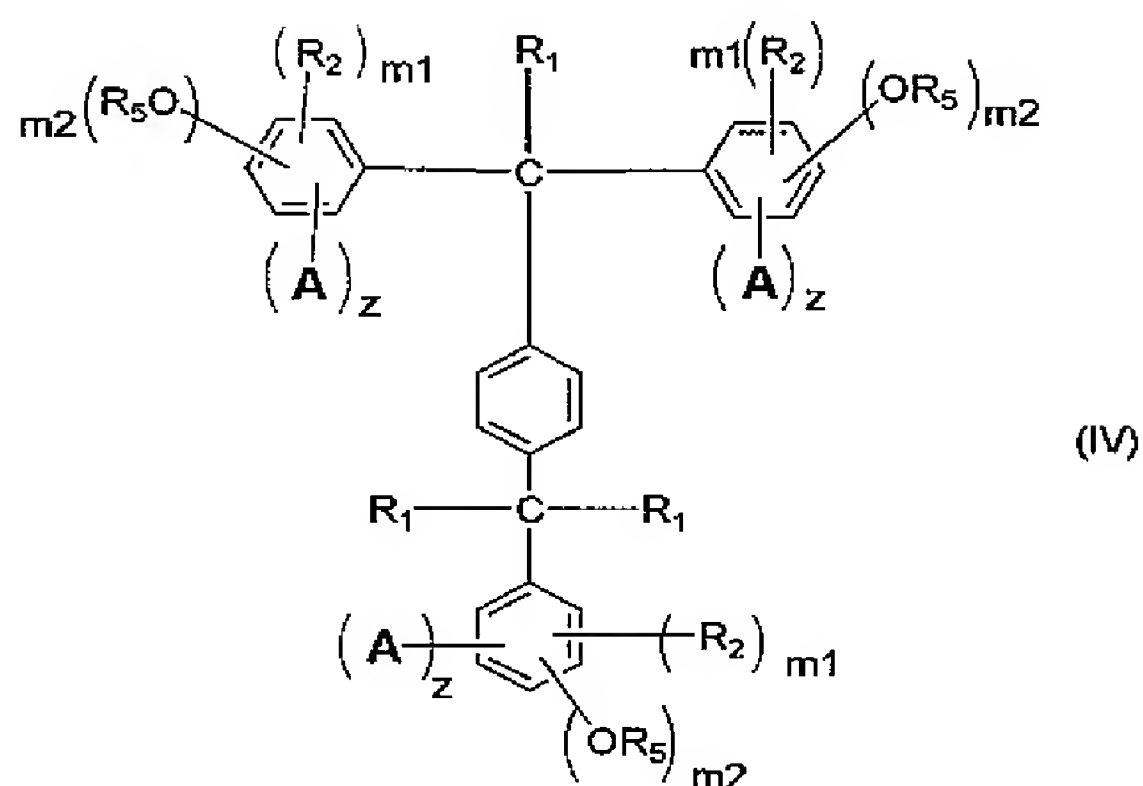
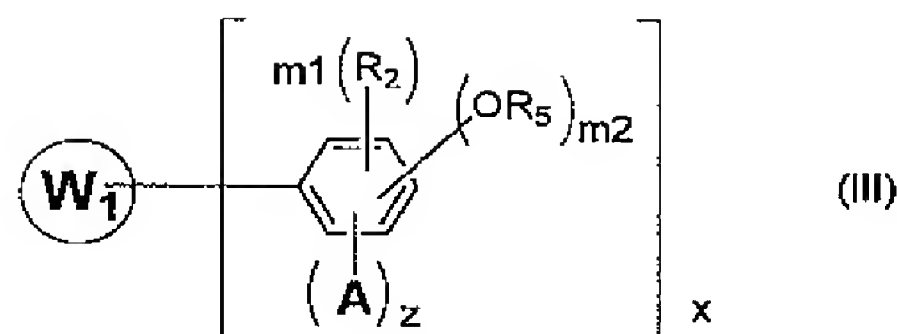
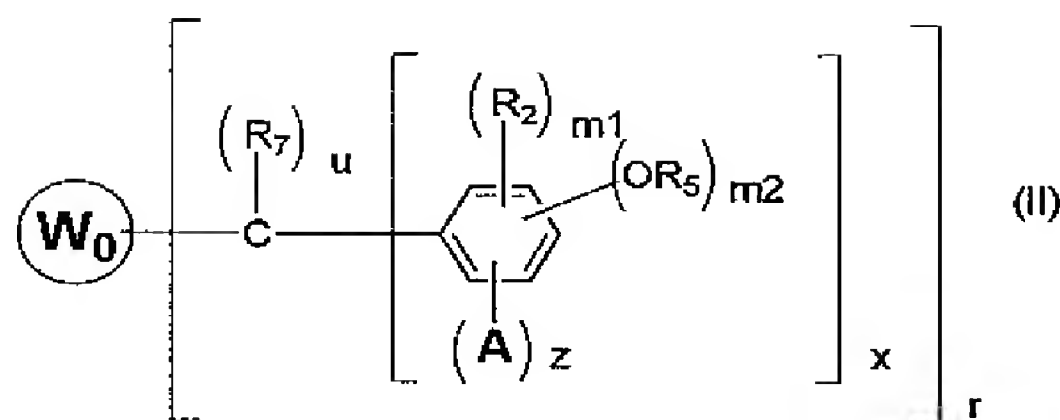
m1、m3、及び m4 は正の整数を表す。

m2 及び m5 は 0 以上の整数を表す。但し、 $m1 + m2 + z = 5$ 、 $m3 + v = 3$ 、 $m4 + m5 = 5$ 、 $m2 + m5 \geq 2$ を満たす。

【請求項 3】

一般式 (I) で表される化合物が下記一般式 (II) ~ (IV) のいずれかで表される化合物であることを特徴とする請求項 2 に記載のポジ型レジスト組成物。

【化 2】



一般式 (I I) ~ (I V) 中、

R_1 、 R_2 、 R_5 、 R_6 、 x 、 z 、 $m1$ 及び $m2$ は、一般式 (I) におけるそれらと同義である。

R_7 は水素原子、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。複数の R_7 が結合して環を形成してもよい。また、複数ある R_7 は互いに同じであっても異なっても良い。

u は正の整数を表す。ただし $u + x = 3$ である。

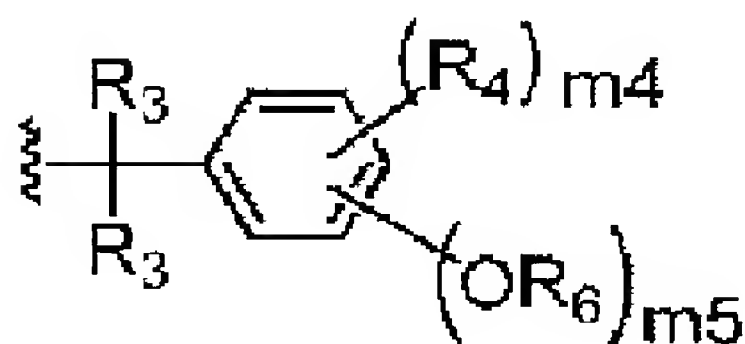
r は正の整数を表す。

W_0 はアリーレン基を表す。

W_1 は単結合、アルキレン基またはシクロアルキレン基を表す。

A は下記構造を表す。

【化 3】



式中、 R_3 、 R_4 、 R_6 、 $m4$ 及び $m5$ は、一般式 (I) におけるそれらと同義である。

【請求項 4】

(T) 成分の酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する化合物の含有量がレジスト組成物の固形分全量に対して 60 質量%以上であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物により、感光性膜を形成し、該感光性膜を露光、現像する工程を含むことを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、超 L S I や高容量マイクロチップの製造などの超マイクロリソグラフィプロ

10

20

30

40

50

セスやその他のフォトファブリケーションプロセスに好適に用いられるポジ型レジスト組成物に関する。さらに詳しくは、電子線、X線、EUV光等を使用して高精細化したパターン形成しうるポジ型フォトレジストに関し、電子線、X線、EUV光を用いる半導体素子の微細加工に好適に用いることができるポジ型レジスト組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、ICやLSIなどの半導体デバイスの製造プロセスにおいては、フォトレジスト組成物を用いたリソグラフィによる微細加工が行われている。近年、集積回路の高集積化に伴い、サブミクロン領域やクォーターミクロン領域の超微細パターン形成が要求されるようになってきている。それに伴い、露光波長もg線からi線に、さらにKrFエキシマレーザー光に、というように短波長化の傾向が見られる。さらには、現在では、エキシマレーザー光以外にも、電子線やX線、あるいはEUV光を用いたリソグラフィーも開発が進んでいる。

10

【0003】

特に電子線リソグラフィーは、次世代もしくは次々世代のパターン形成技術として位置付けられ、高感度、高解像性のポジ型レジストが望まれている。特にウェハー処理時間の短縮化のために高感度化は非常に重要な課題であるが、電子線用ポジ型レジストにおいては、高感度化を追求しようとする、解像力の低下のみならず、ラインエッジラフネスの悪化が起こり、これらの特性を同時に満足するレジストの開発が強く望まれている。ここで、ラインエッジラフネスとは、レジストのパターンと基板界面のエッジがレジストの特性に起因して、ライン方向と垂直な方向に不規則に変動するために、パターンを真上から見たときにエッジが凹凸に見えることを言う。この凹凸がレジストをマスクとするエッチング工程により転写され、電気特性を劣化させるため、歩留りを低下させる。特に0.25 μm 以下の超微細領域ではラインエッジラフネスは極めて重要な改良課題となっている。高感度と、高解像性、良好なパターン形状、良好なラインエッジラフネスはトレードオフの関係にあり、これを如何にして同時に満足させるかが非常に重要である。

20

さらにX線やEUV光を用いるリソグラフィーにおいても同様に高感度と高解像性等を両立させることが重要な課題となっており、これらの解決が必要である。

【0004】

かかる電子線、X線、あるいはEUV光を用いたリソグラフィープロセスに適したレジストとしては高感度化の観点から主に酸触媒反応を利用した化学増幅型レジストが用いられており、ポジ型レジストにおいては主成分として、アルカリ水溶液には不溶又は難溶性で、酸の作用によりアルカリ水溶液に可溶となる性質を有するフェノール性ポリマー（以下、フェノール性酸分解性樹脂と略す）、及び酸発生剤からなる化学増幅型レジスト組成物が有効に使用されている。

30

【0005】

これらの電子線、X線、あるいはEUV用のポジ型レジストに関して、フェノール性酸分解性樹脂として、例えば、特定の構造を有するフェノール系化合物誘導体（例えば、特許文献1～3参照）、特定の構造を有するカリックスアレーン（例えば、特許文献4及び5参照）、カリックスレゾルシンアレーン（例えば、特許文献5及び6参照）、及びカリックスレゾルシンアレーンを母核とするフェノール系デンドリマー（例えば、特許文献7参照）を用いたレジスト組成物が開示されている。

40

【0006】

しかしながら、これらのいかなる組合せにおいても、超微細領域での、高感度、高解像性、良好なパターン形状、良好なラインエッジラフネスは同時に満足できていないのが現状である。

【0007】

【特許文献1】特開平10-83073号公報

【特許文献2】特開2000-305270号公報

【特許文献3】特開2003-183227号公報

50

【特許文献4】特開平10-120610号公報
 【特許文献5】特開平11-322656号公報
 【特許文献6】特開2003-321423号公報
 【特許文献7】特開平10-310545号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の目的は、高エネルギー線、X線、電子線あるいはEUV光を使用する半導体素子の微細加工における性能向上技術の課題を解決することであり、高感度、高解像性、良好なパターン形状、及び良好なラインエッジラフネスを同時に満足するポジ型レジスト組成物およびそれを用いたパターン形成方法を提供することにある。

10

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、鋭意検討した結果、特定の酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する化合物を含有するポジ型レジスト組成物によって達成した。本発明に係わるポジ型レジスト組成物は下記構成である。

【0010】

(1) (T) 1分子中に酸分解性基を少なくとも2つ以上含有し、芳香環とアルキレン鎖またはシクロアルキレン鎖とからなり、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する化合物をレジスト組成物の固形分中、50質量%以上含有し、更に(B)活性光線または放射線の作用により酸を発生する化合物を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

20

但し、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する化合物はカリックスアレーンを含まない。

また、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する化合物(T)はポリマーではない。

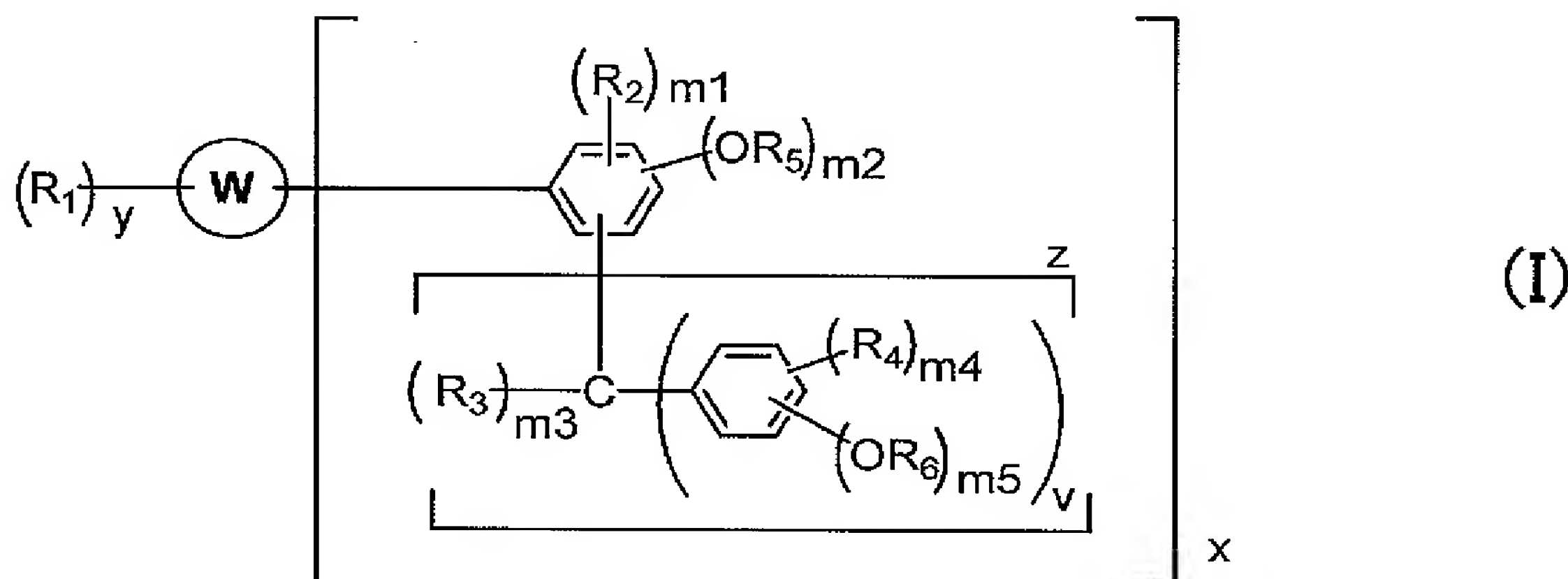
【0011】

(2) (T) 成分の酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する化合物が下記一般式(I)で示される化合物であることを特徴とする上記(1)に記載のポジ型レジスト組成物。

30

【0012】

【化1】



40

【0013】

一般式(I)中、

R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は、各々独立に、水素原子、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。複数の R_1 が結合して環を形成してもよい。複数の R_2 が結合して環を形成してもよい。複数の R_3 が結合して環を形成してもよい。複数の R_4 が結合して環を形成してもよい

50

。また、複数ある R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は互いに同じであっても異なっても良い。

R_5 及び R_6 は、各々独立に、水素原子、有機基を表し、複数ある R_5 及び R_6 は互いに同じであっても異なっても良い。また、複数ある R_5 及び R_6 のうち少なくとも 2 つは酸分解性基である。

W は単結合、アルキレン基またはシクロアルキレン基、アリーレン基、およびこれらの任意の組み合わせからなる基を表す。

x は正の整数を表す。

y は 0 以上の整数を表し、W が単結合の場合、y は 0 である。

z は 0 以上の整数を表す。

v は 0 以上の整数を表す。

m1、m3、及び m4 は正の整数を表す。

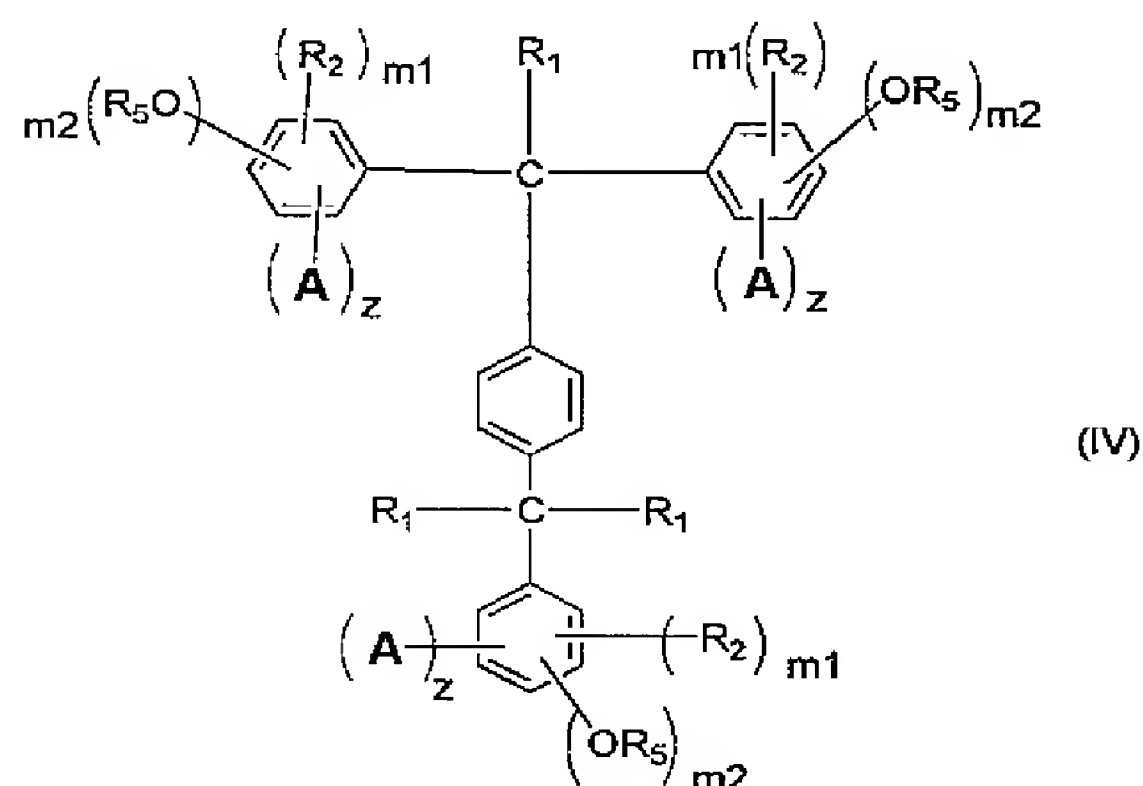
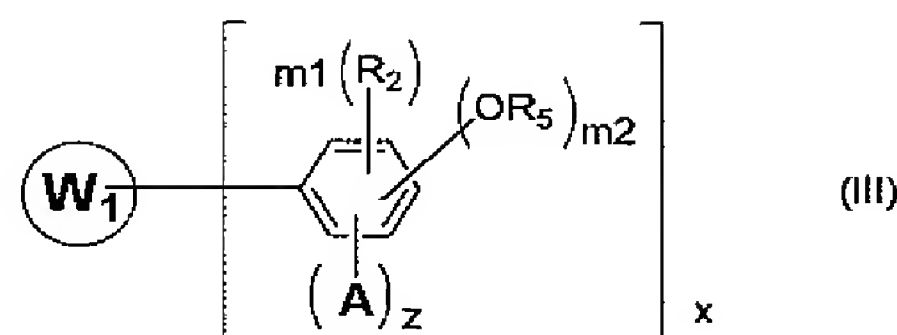
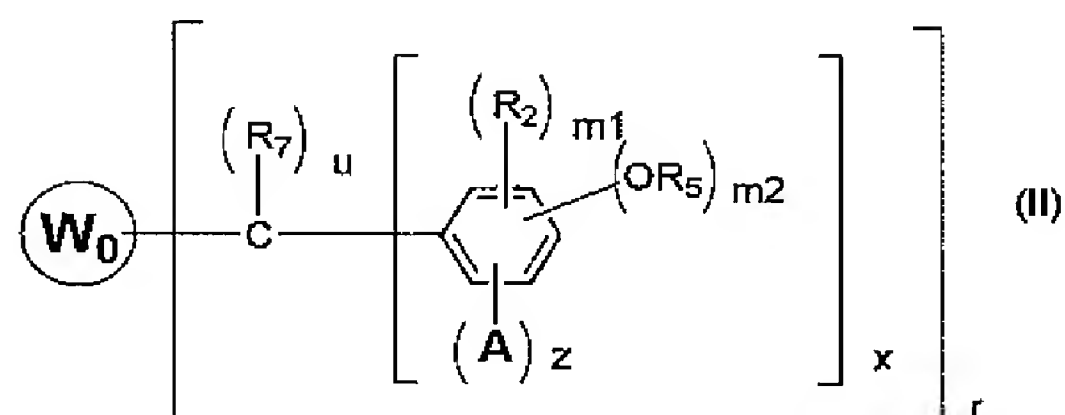
m2 及び m5 は 0 以上の整数を表す。但し、 $m1 + m2 + z = 5$ 、 $m3 + v = 3$ 、 $m4 + m5 = 5$ 、 $m2 + m5 \geq 2$ を満たす。

【0014】

(3) 一般式 (I) で表される化合物が下記一般式 (II) ~ (IV) のいずれかで表される化合物であることを特徴とする上記 (2) に記載のポジ型レジスト組成物。

【0015】

【化2】



【0016】

一般式 (I) ~ (IV) 中、

R_1 、 R_2 、 R_5 、 R_6 、x、z、m1 及び m2 は、一般式 (I) におけるそれらと同義である。

R_7 は水素原子、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。複数の R_7 が結合して環を形成してもよい。また、複数ある R_7 は互いに同じであっても異なっても良い。

u は正の整数を表す。ただし $u + x = 3$ である。

r は正の整数を表す。

W_0 はアリーレン基を表す。

W_1 は単結合、アルキレン基またはシクロアルキレン基を表す。

A は下記構造を表す。

【0017】

10

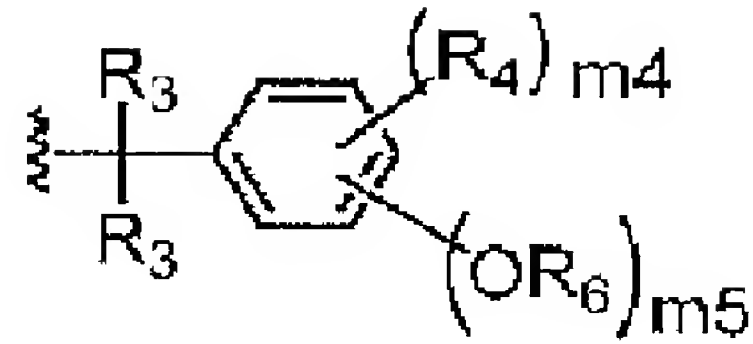
20

30

40

50

【化 3】



【0018】

式中、 R_3 、 R_4 、 R_6 、 m_4 及び m_5 は、一般式 (I) におけるそれらと同義である。

【0019】

10

(4) (T) 成分の酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する化合物の含有量がレジスト組成物の固形分全量に対して 60 質量%以上であることを特徴とする上記 (1) ~ (3) のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

(5) さらに樹脂を含有することを特徴とする上記 (1) ~ (4) のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

(6) さらに有機塩基性化合物を加えられたことを特徴とする上記 (1) ~ (5) のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

(7) さらに界面活性剤を加えられたことを特徴とする上記 (1) ~ (6) のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

(8) (B) 成分の酸発生剤が、有機スルホン酸を発生する化合物であることを特徴とする上記 (1) ~ (7) のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

20

(9) さらにカルボン酸を発生する酸発生剤を含有することを特徴とする上記 (8) 記載のポジ型レジスト組成物。

(10) 上記 (1) ~ (9) のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物により、感光性膜を形成し、該感光性膜を露光、現像する工程を含むことを特徴とするパターン形成方法。

【発明の効果】

【0020】

本発明により、高エネルギー線、X線、電子線あるいは EUV 光を使用する半導体素子の微細加工における性能向上技術の課題を解決することであり、高感度、高解像性、良好なパターン形状、及び良好なラインエッジラフネスを同時に満足するポジ型レジスト組成物およびそれをパターン形成方法が与えられる。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

以下、本発明について詳細に説明する。

尚、本明細書に於ける基 (原子団) の表記に於いて、置換及び無置換を記していない表記は置換基を有さないものと共に置換基を有するものをも包含するものである。例えば「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基 (無置換アルキル基) のみならず、置換基を有するアルキル基 (置換アルキル基) をも包含するものである。

【0022】

40

本発明のポジ型レジスト組成物は、酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する化合物 (T) 及び活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物 (B) を含有する。

【0023】

〔1〕 酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する化合物 (T)

本発明の酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する化合物 (T) は芳香環とアルキレン鎖またはシクロアルキレン鎖とから形成され、酸分解性基を含有する化合物である。なかでも、芳香環-アルキレン鎖-芳香環の連結で形成される部分があることが好ましい。

【0024】

50

(T) 成分の酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する化合物は、ポリマーではない。即ち、単一の分子骨格を持つ母核化合物に酸分解性基等の保護基が置換したものである。または、ポリマーに見られような分子量分散を示さない。あるいは、重合性モノマーに由来する繰り返し単位を10個以上は有さない、といった特徴をもつ化合物である。また、本発明でいう(T)成分の化合物は、フェノールとホルムアルデヒドの縮合反応によって得られる、カリックスアレーン(大環状化合物)を含まない。

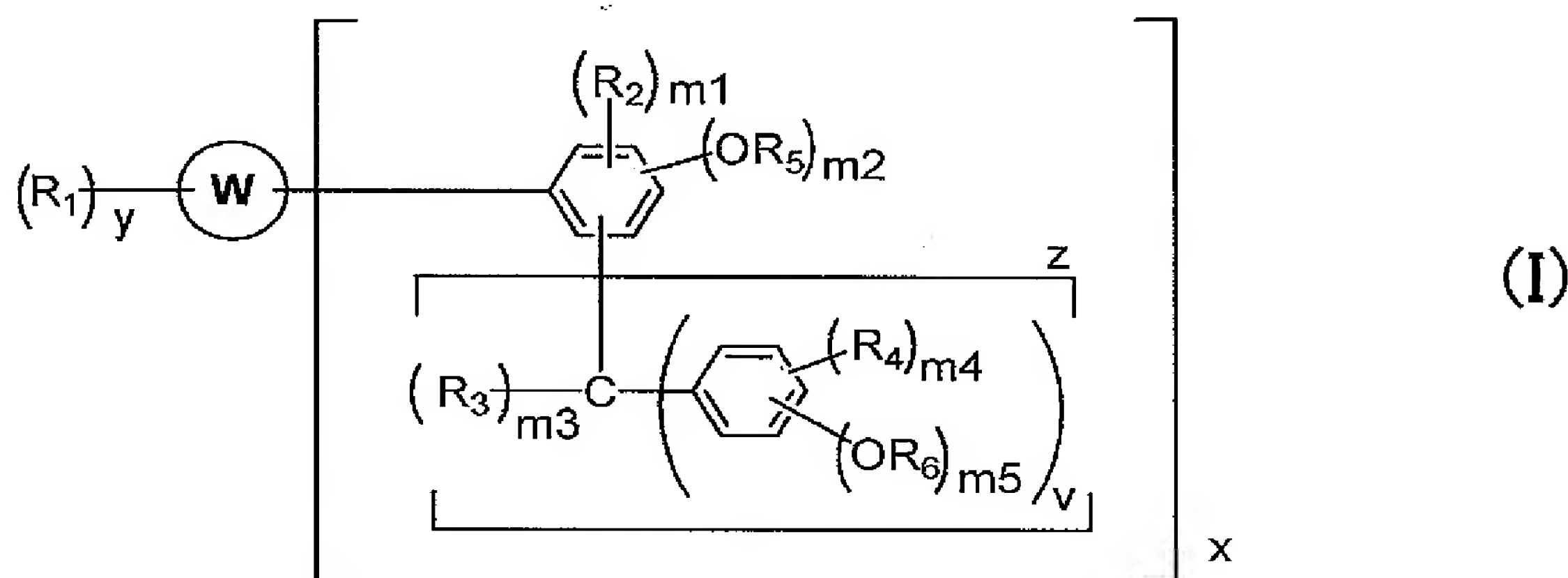
【0025】

本発明の(T)成分の化合物は下記一般式(I)で表される化合物であることが好ましい。

【0026】

10

【化4】



20

【0027】

一般式(I)中、

R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は、各々独立に、水素原子、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。複数の R_1 が結合して環を形成してもよい。複数の R_2 が結合して環を形成してもよい。複数の R_3 が結合して環を形成してもよい。複数の R_4 が結合して環を形成してもよい。また、複数ある R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は互いに同じであっても異なってもよい。

30

R_5 及び R_6 は、各々独立に、水素原子、有機基を表し、複数ある R_5 及び R_6 は互いに同じであっても異なってもよい。また、複数ある R_5 及び R_6 のうち少なくとも2つは酸分解性基である。

Wは単結合、アルキレン基またはシクロアルキレン基、アリーレン基およびこれらの任意の組み合わせからなる基を表す。

xは正の整数を表す。

yは0以上の整数を表し、Wが単結合の場合、yは0である。

zは0以上の整数を表す。

vは0以上の整数を表す。

m1、m3、及びm4は正の整数を表す。

40

m2及びm5は0以上の整数を表す。但し、 $m_1 + m_2 + z = 5$ 、 $m_3 + v = 3$ 、 $m_4 + m_5 = 5$ 、 $m_2 + m_5 \geq 2$ を満たす。

【0028】

R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 におけるアルキル基は、直鎖でも分岐型でもよく、好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソブチル基、ヘキシル基、オクチル基等の炭素数1~10個のものが挙げられる。

【0029】

R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 におけるシクロアルキル基としては、単環、多環どちらでもよい。たとえば、炭素数5以上のモノシクロ、ビシクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を有する基を挙げることができる。その炭素数は6~30個が好ましく、特に炭素数7~2

50

5個が好ましく、例えばアダマンチル基、ノルアダマンチル基、デカリン残基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基等を挙げることができる。これらの脂環式炭化水素基は置換基を有していてもよい。

【0030】

上記アルキル基又はシクロアルキル基が有してよい置換基としては、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子）、アルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等）等を挙げることができる。

【0031】

R₅及びR₆における有機基は酸分解性又は非酸分解性の基を表す。本発明では酸分解性基を1分子中に2～30個含有する。1分子中に含有させる酸分解性基の数は好ましくは3～25個、さらに好ましくは4～20個である。

【0032】

R₅及びR₆における非酸分解性の有機基とは酸の作用により分解することのない有機基であり、例えば、酸の作用により分解することのない、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アミド基、シアノ基等を挙げることができる。アルキル基は、炭素数1～10個のアルキル基又はシクロアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基等を挙げることができる。アリール基は、炭素数6～14のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基等を挙げることができる。アラルキル基は、炭素数6～12個のアラルキル基が好ましく、例えば、ベンジル基、フェネチル基、クミル基等を挙げることができる。アルコキシ基及びアルコキシカルボニル基に於けるアルコキシ基は、炭素数1～5のアルコキシ基が好ましく、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基等を挙げることができる。

【0033】

Wにおけるアルキレン基は、直鎖でも分岐型でもよく、炭素数1～10のものが好ましく、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、イソブチレン基等が挙げられる。

【0034】

Wにおけるシクロアルキレン基は、単環、多環どちらでもよく、環を形成するアルキレン基としては、例えば炭素数3～8個のシクロアルキレン基（例えば、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基）を挙げることができる。

【0035】

上記の各基はさらに置換基を有してよく、置換基としては、アルキル基（好ましくは炭素数1～10、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等）、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～4、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等）、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられる。

【0036】

また、アルキレン鎖またはシクロアルキレン鎖は、アルキレン鎖中に—O—、—OC(=O)—、—OC(=O)O—、—N(R)—C(=O)—、—N(R)—C(=O)O—、—S—、—SO—、—SO₂—を含んでいても良い。ここでRは水素原子またはアルキル基（好ましくは炭素数1～10、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等）である。

【0037】

10

20

30

40

50

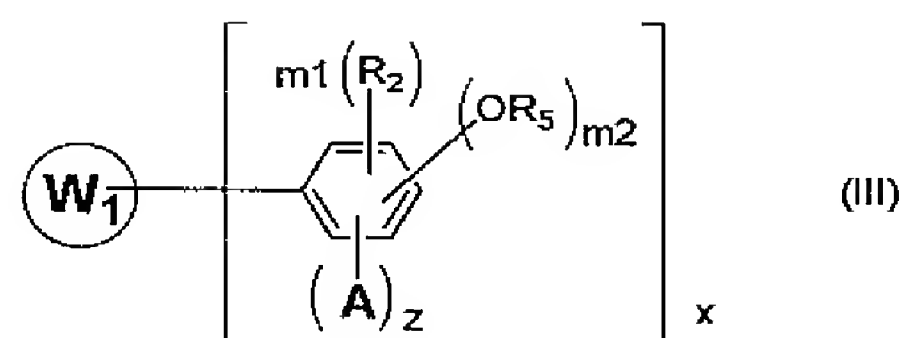
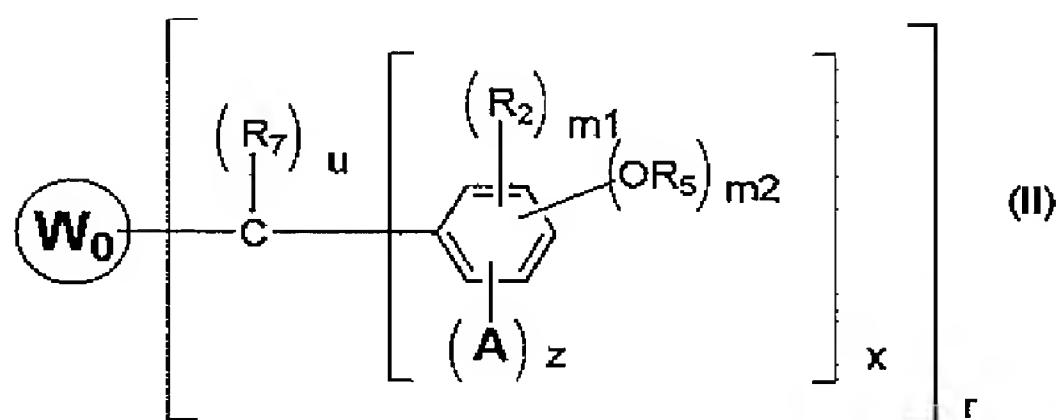
Wにおける環状のアリーレン基としては、好ましくはフェニレン基、トリレン基、ナフチレン基等の炭素数6～15個のものが挙げられる。

【0038】

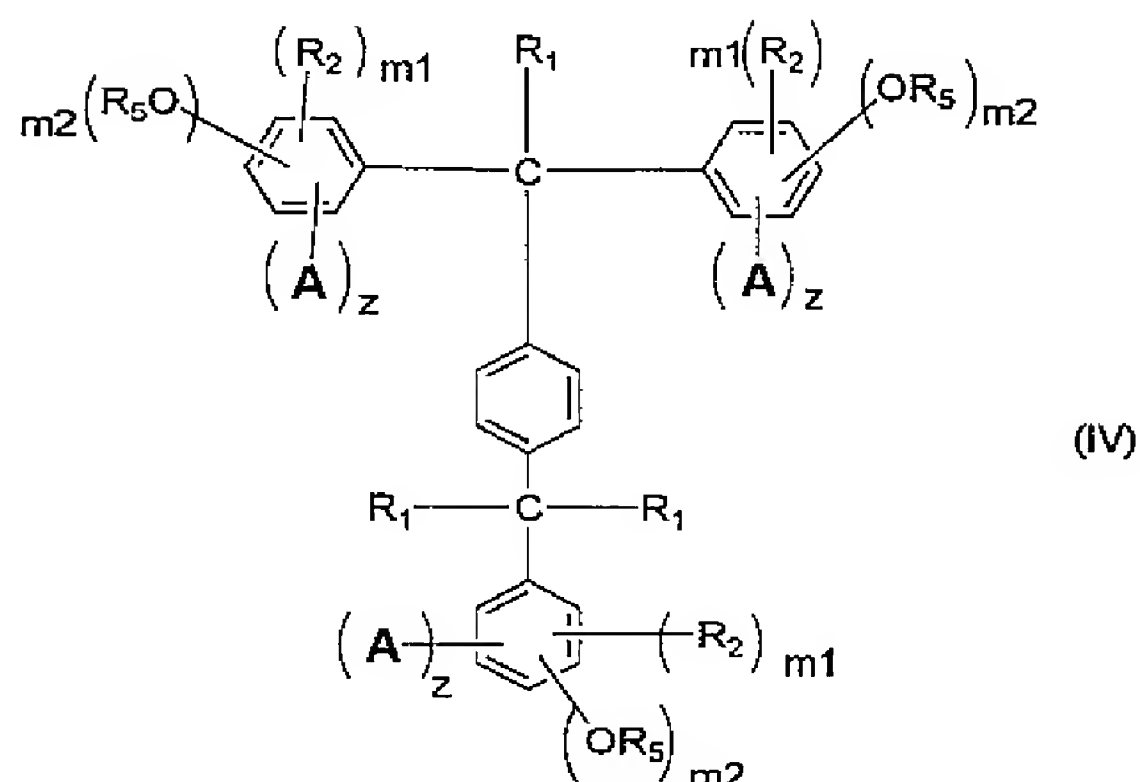
一般式(I)で表される化合物はさらに下記一般式(II)～(IV)のいずれかで表される化合物であることが好ましい。

【0039】

【化5】



10



20

【0040】

一般式(II)～(IV)中、

R_1 、 R_2 、 R_5 、 R_6 、 x 、 z 、 $m1$ 及び $m2$ は、一般式(I)におけるそれらと同義である。 30

R_7 は水素原子、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。複数の R_7 が結合して環を形成してもよい。また、複数ある R_7 は互いに同じであっても異なっても良い。

u は正の整数を表す。ただし $u + x = 3$ である。

r は正の整数を表す。

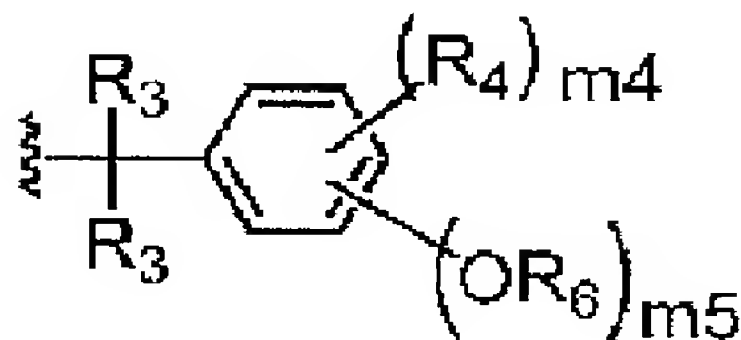
W_0 はアリーレン基を表す。

W_1 は単結合、アルキレン基またはシクロアルキレン基を表す。

Aは下記構造を表す。

【0041】

【化6】



40

【0042】

式中、 R_3 、 R_4 、 R_6 、 $m4$ 及び $m5$ は、一般式(I)におけるそれらと同義である。

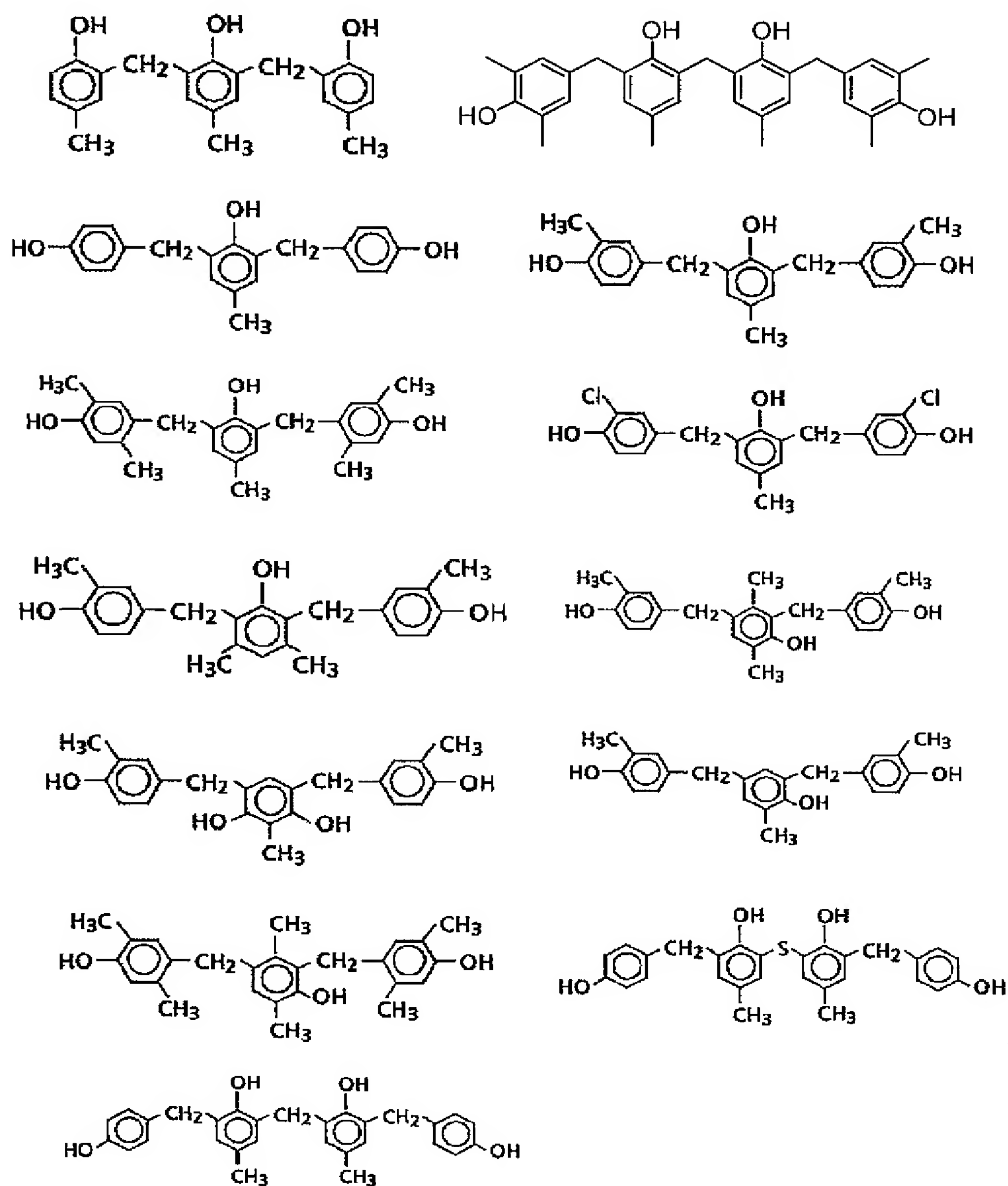
【0043】

以下に(T)成分母核化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

50

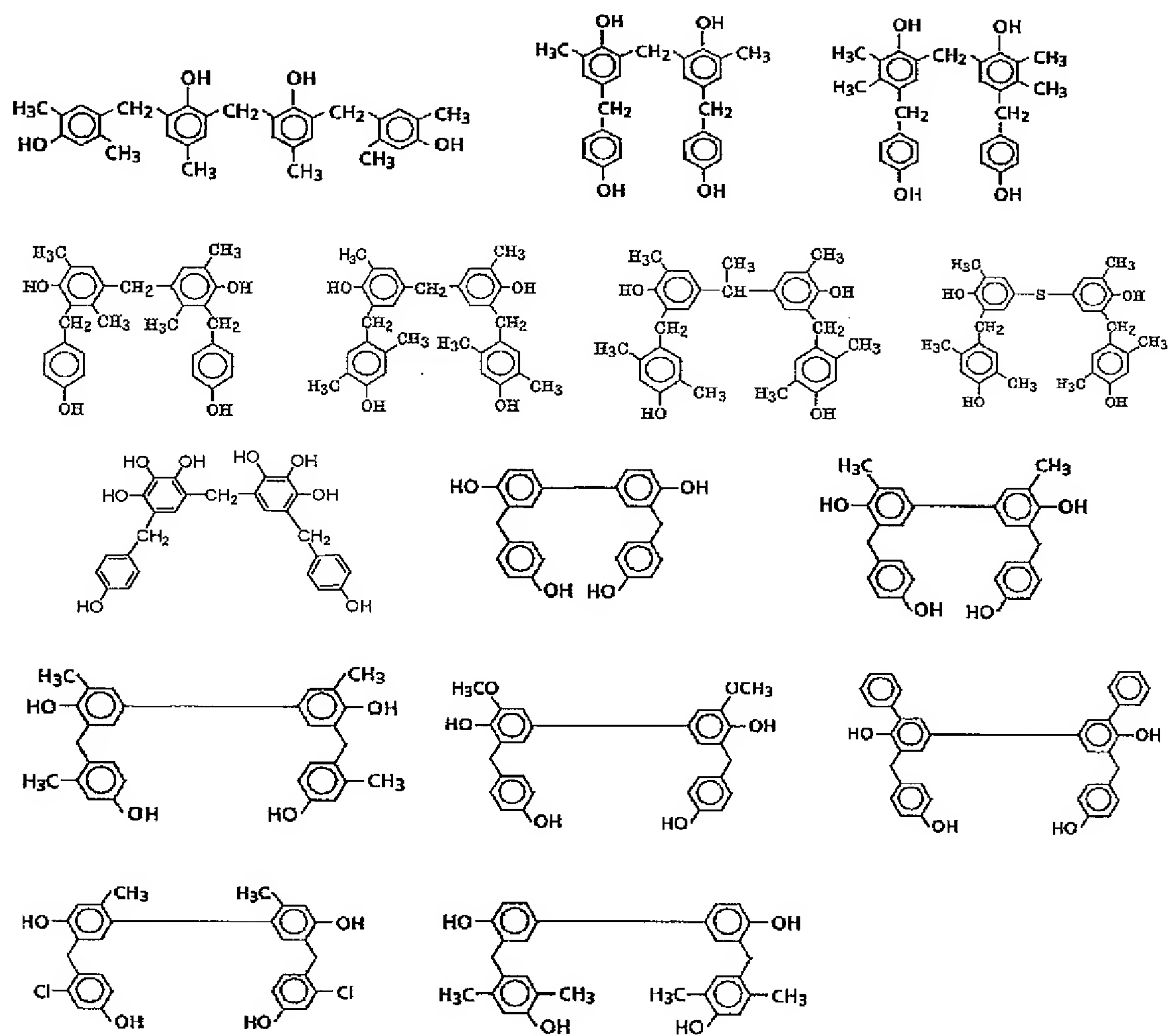
【 0 0 4 4 】

【 化 7 】



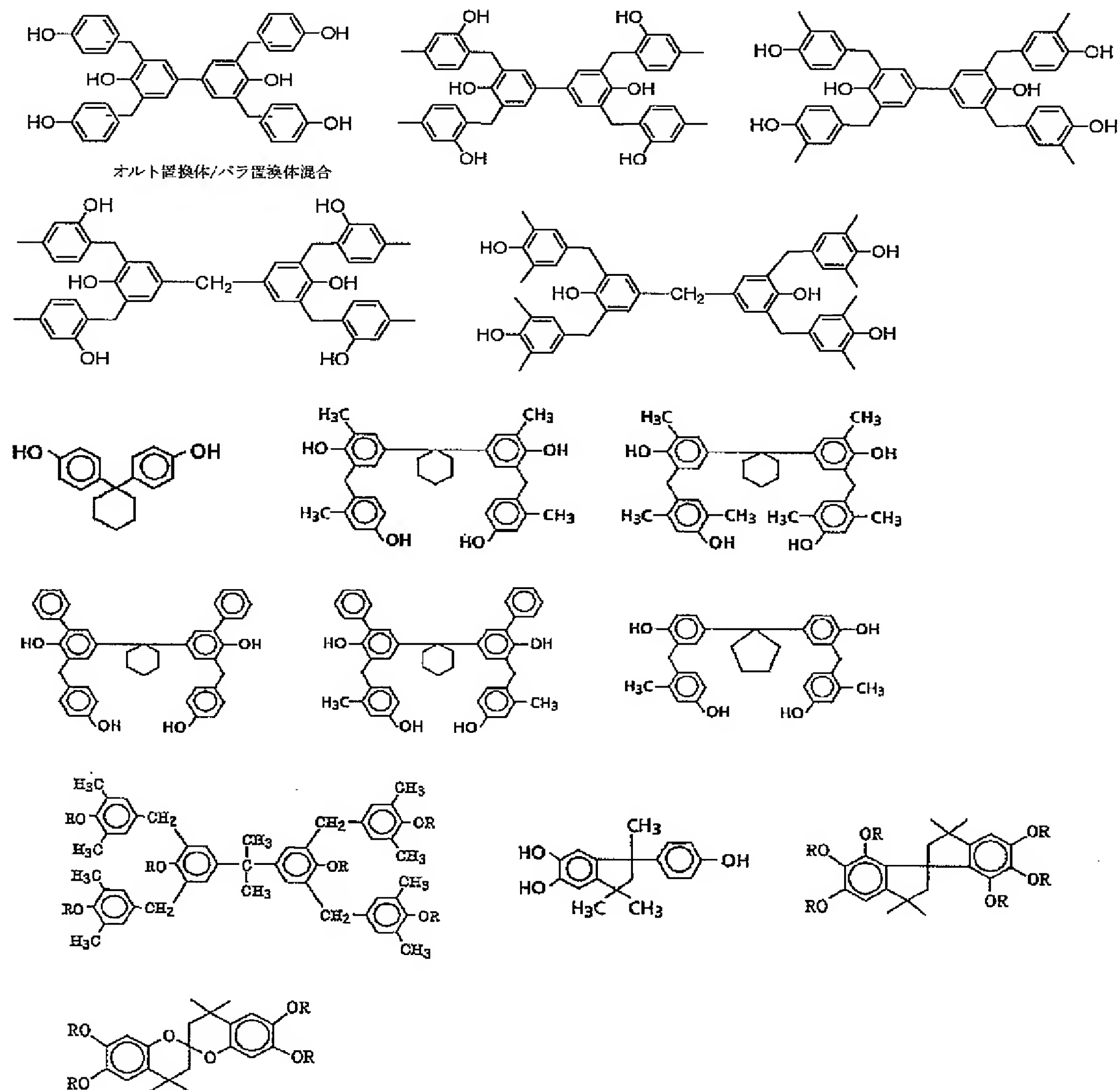
【 0 0 4 5 】

【化 8】



【 0 0 4 6 】

【化 9】



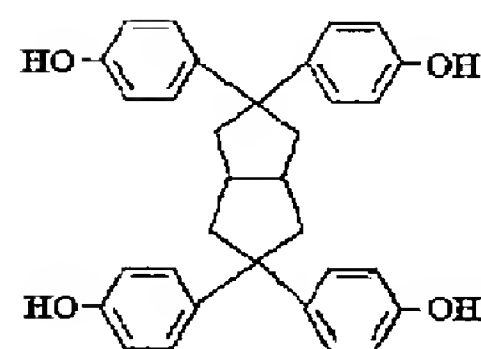
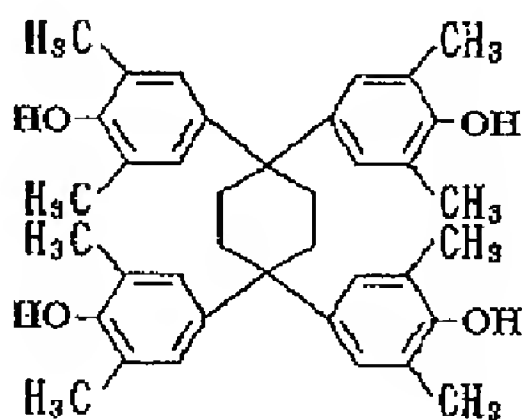
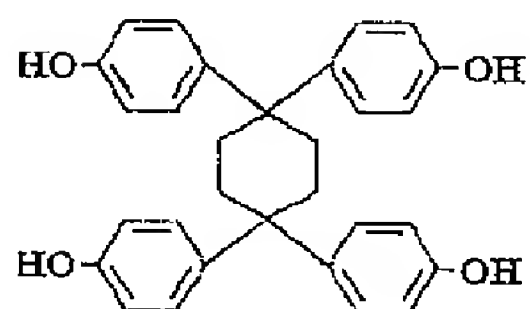
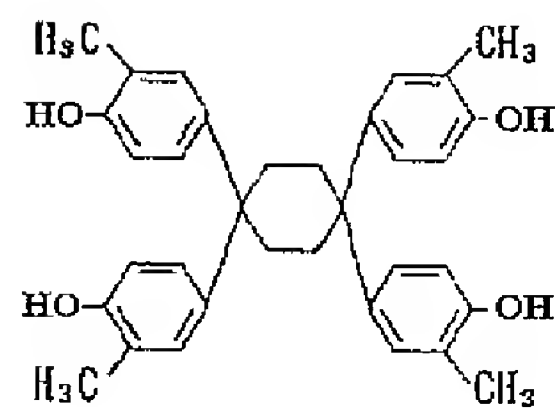
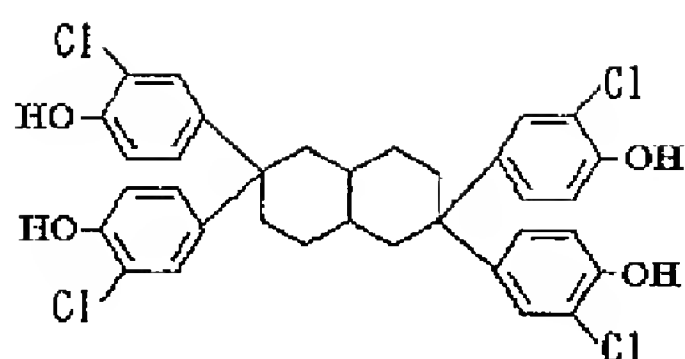
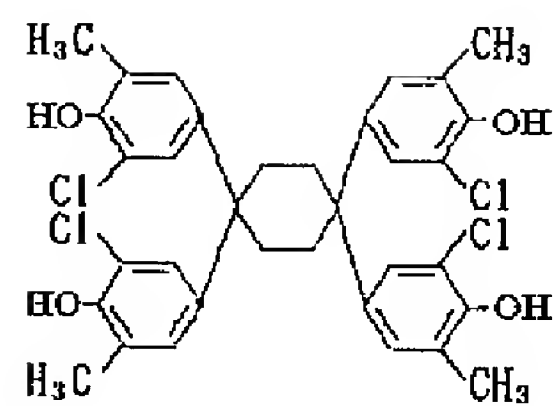
10

20

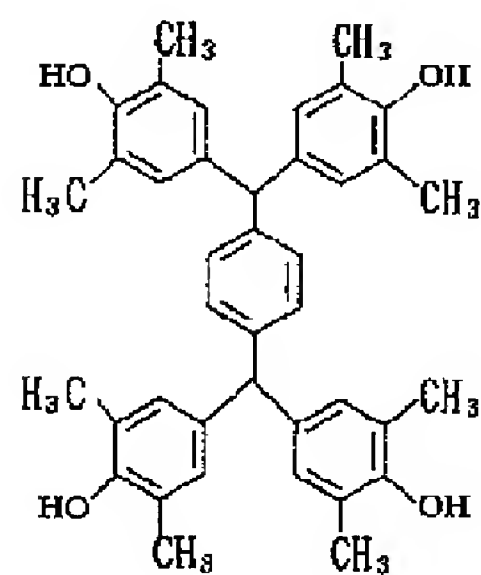
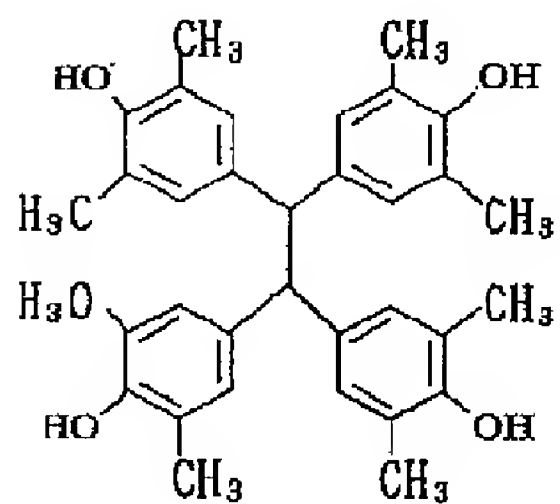
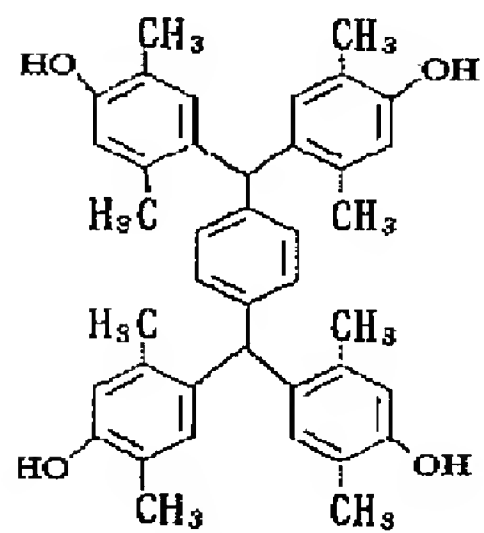
30

【 0 0 4 7 】

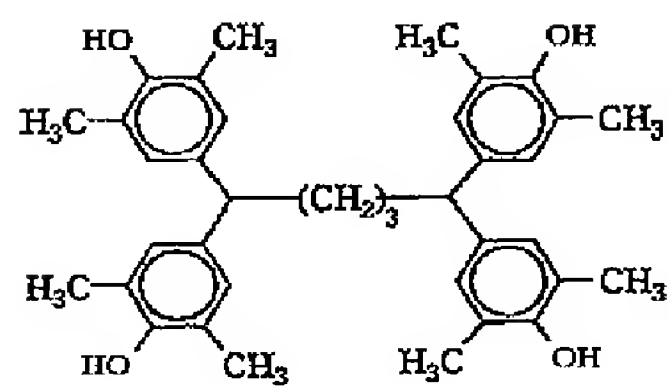
【化 10】



10



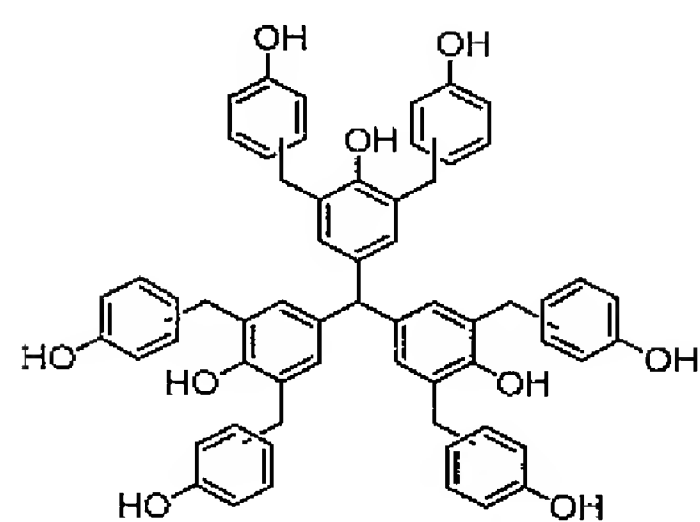
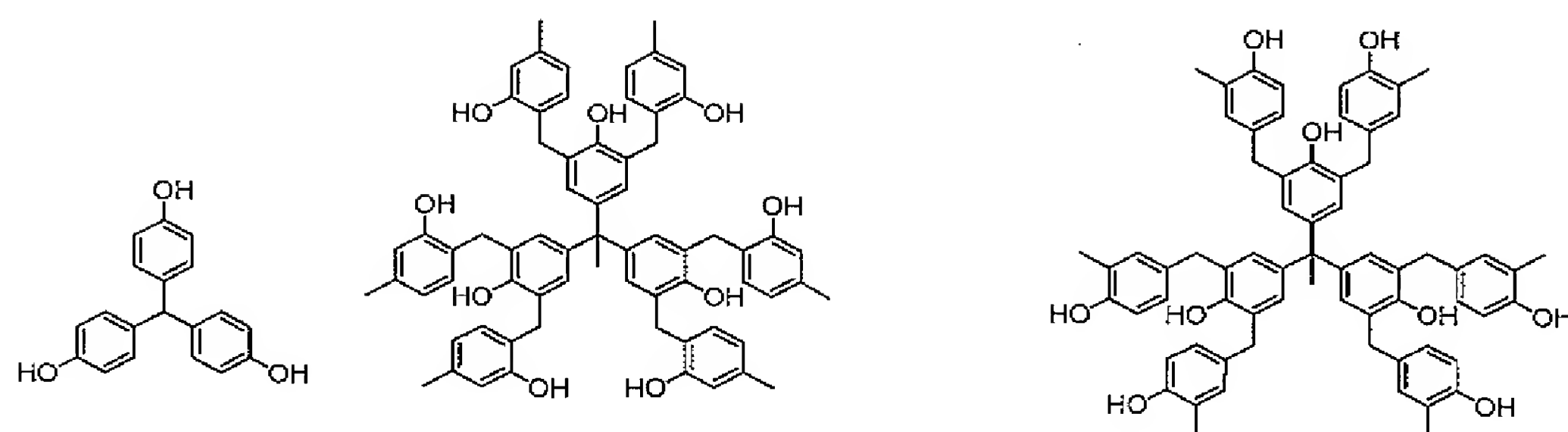
20



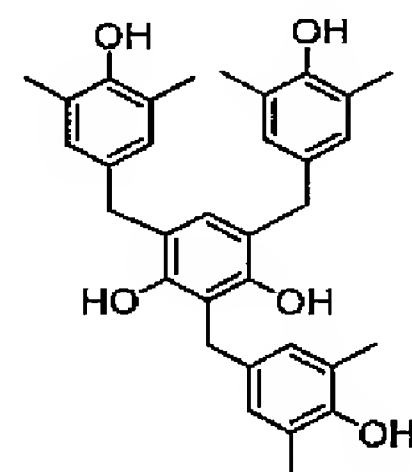
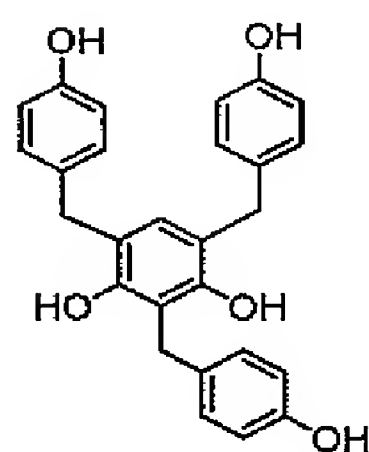
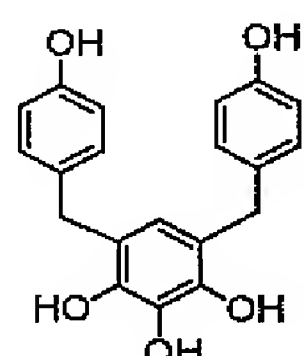
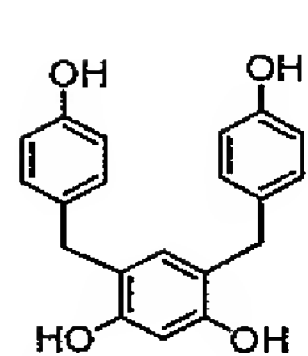
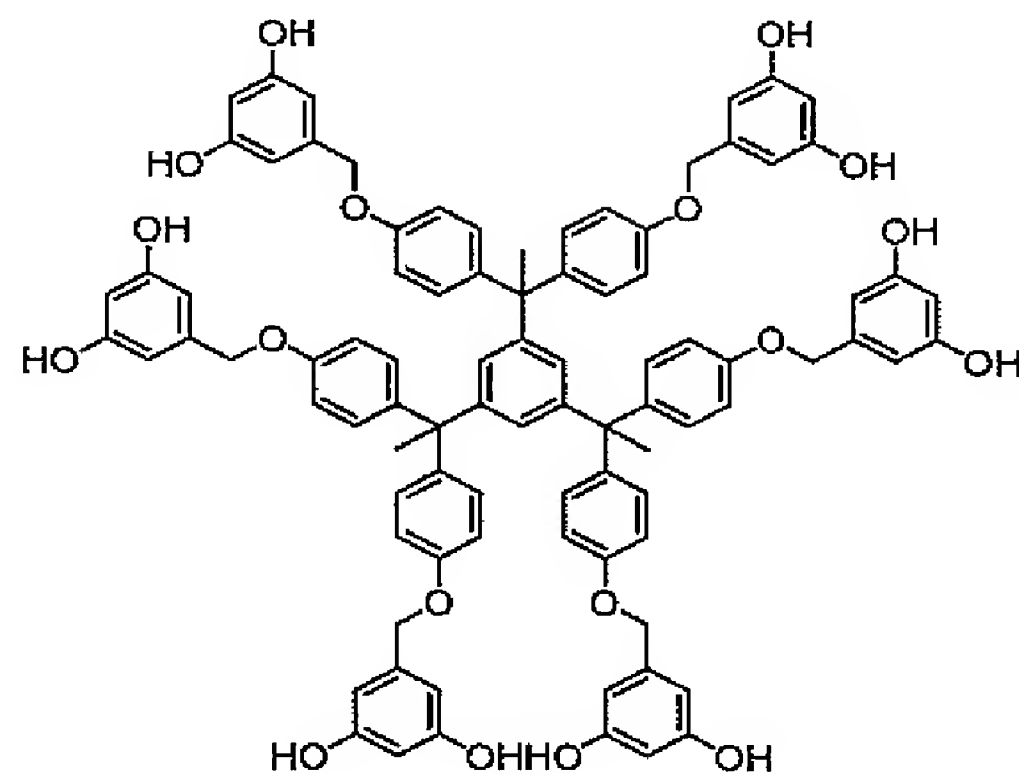
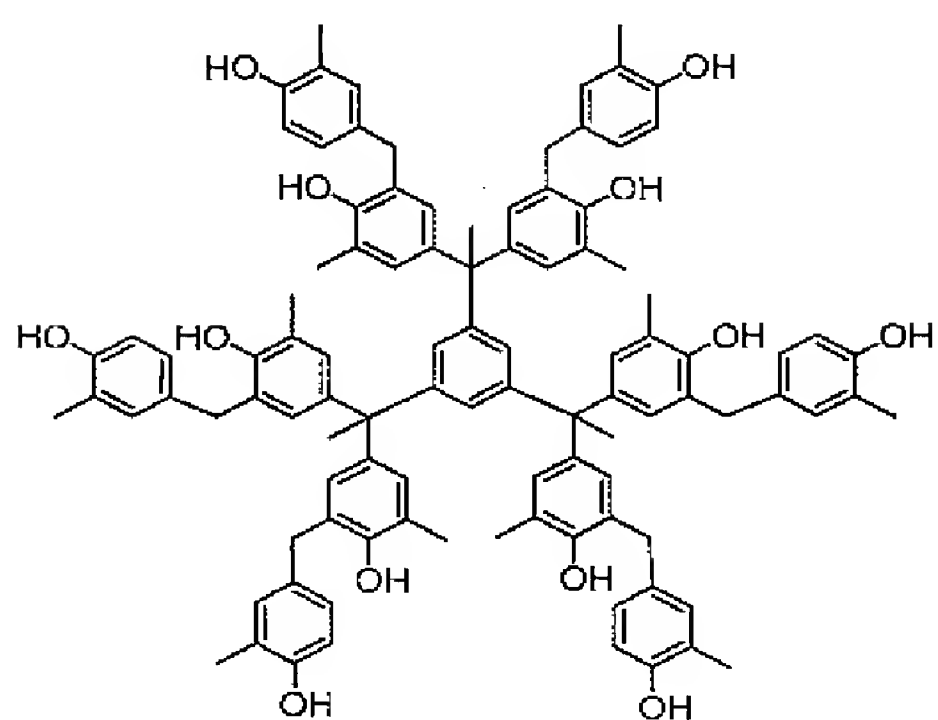
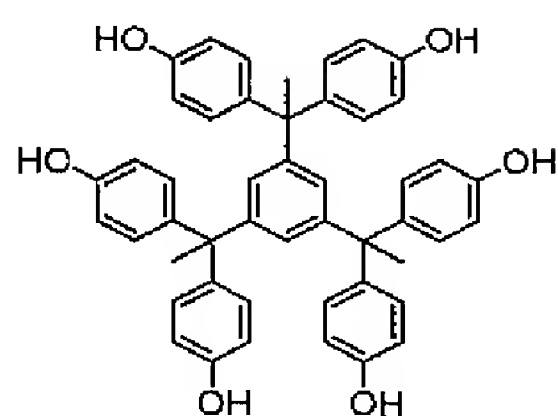
30

【 0 0 4 8 】

【化 1 1】

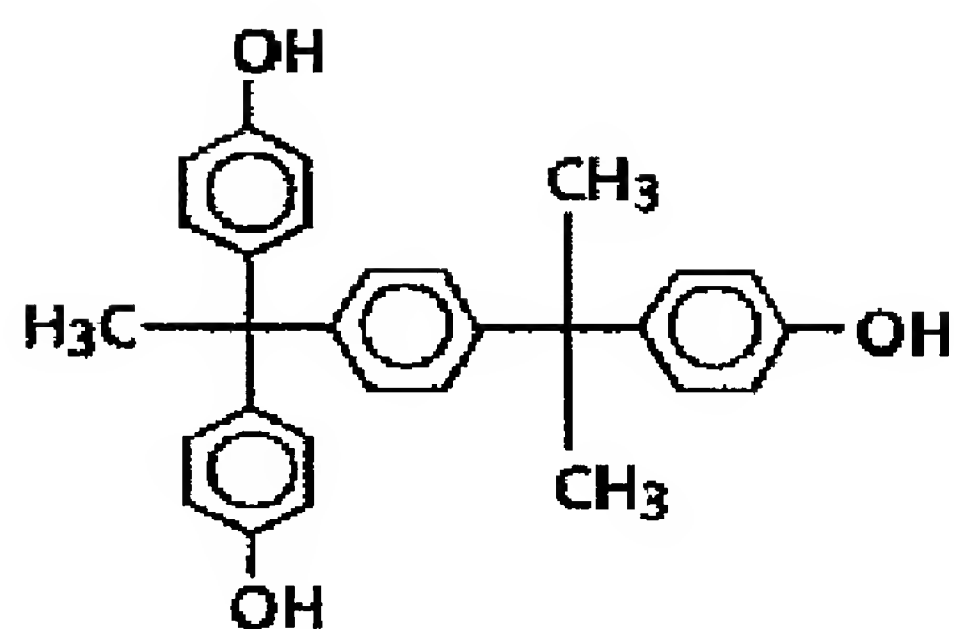
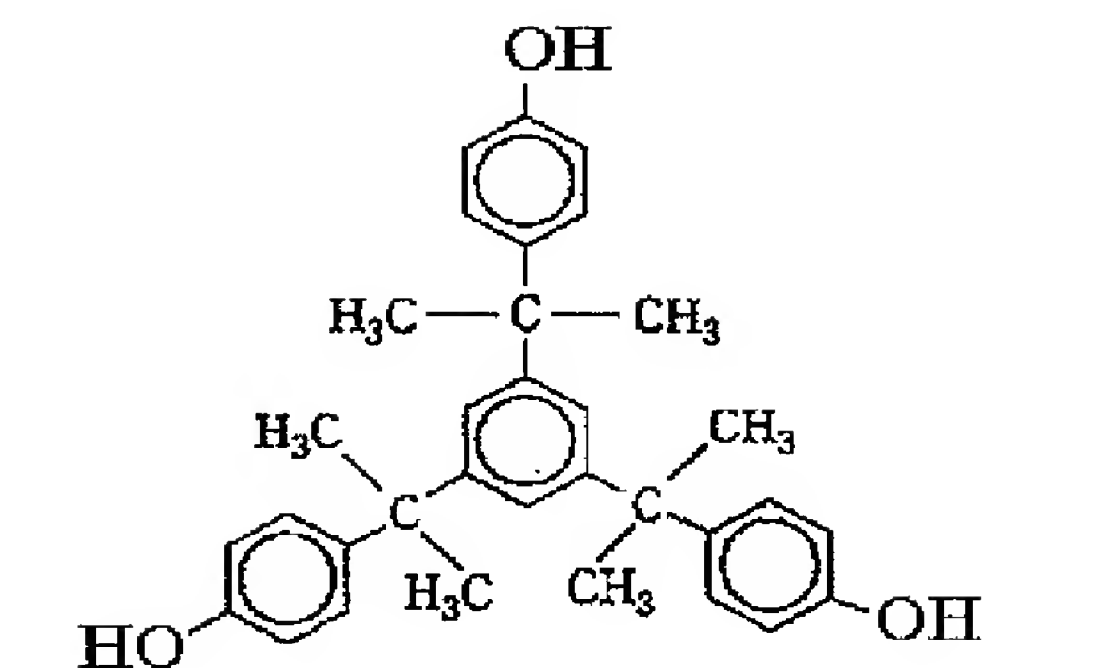


オルト置換体/パラ置換体の混合物

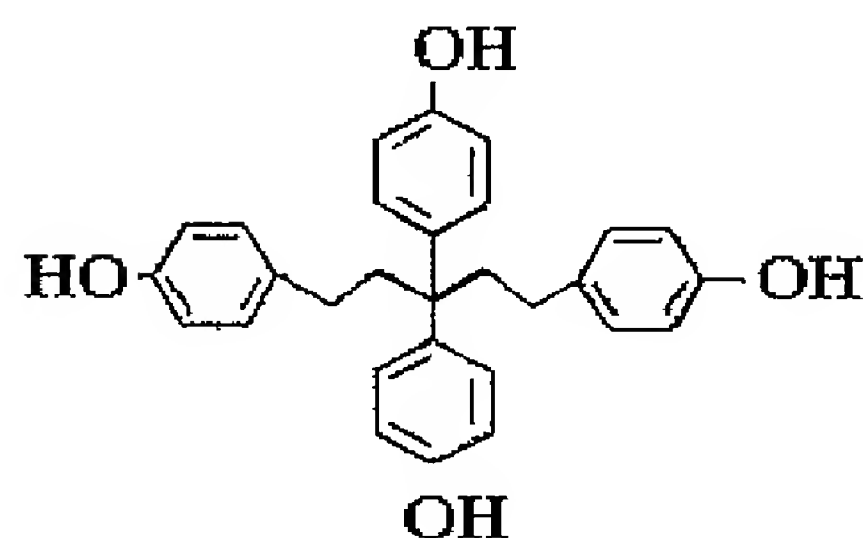
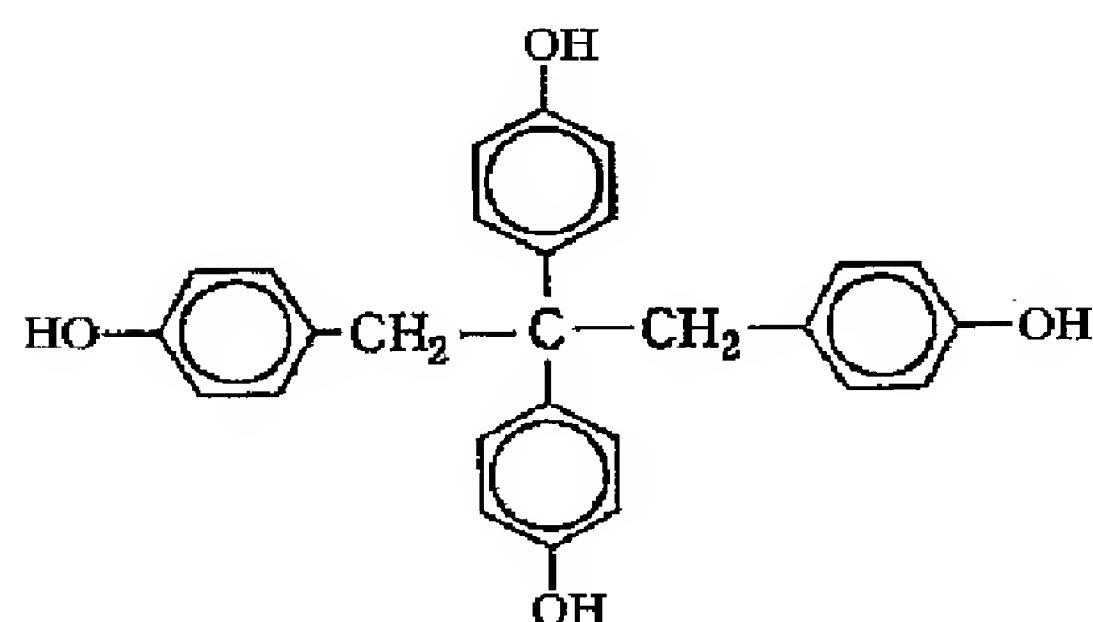


【 0 0 4 9 】

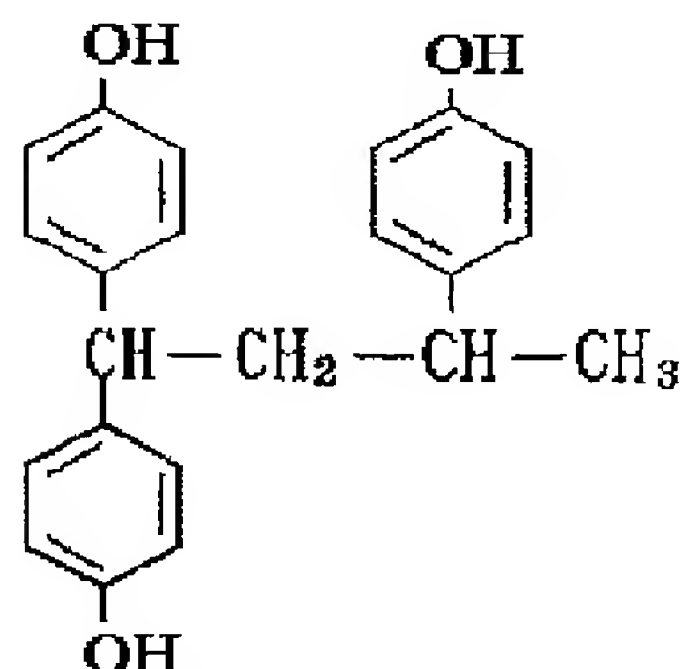
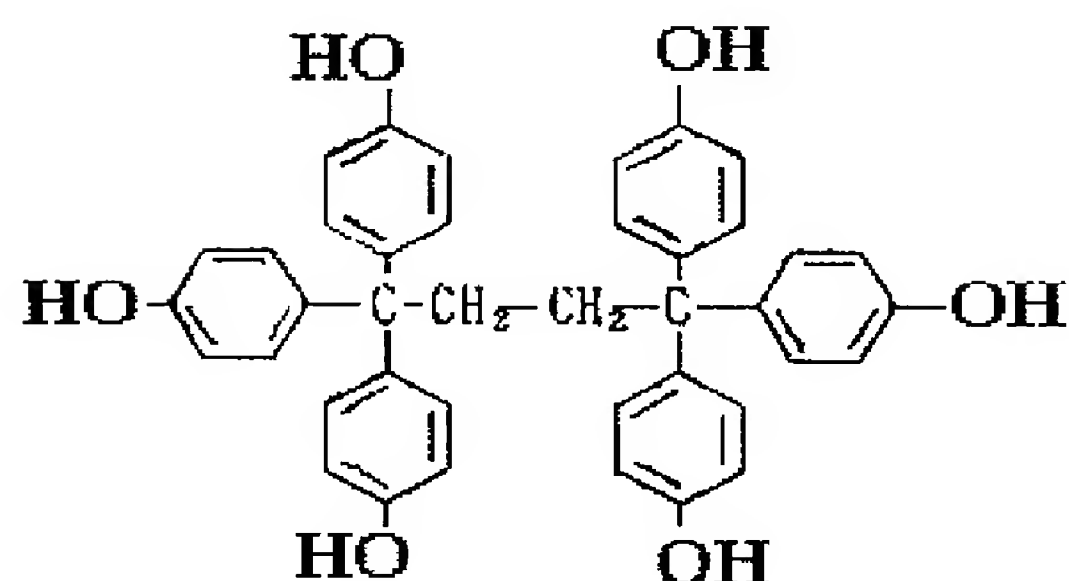
【化 1 2】



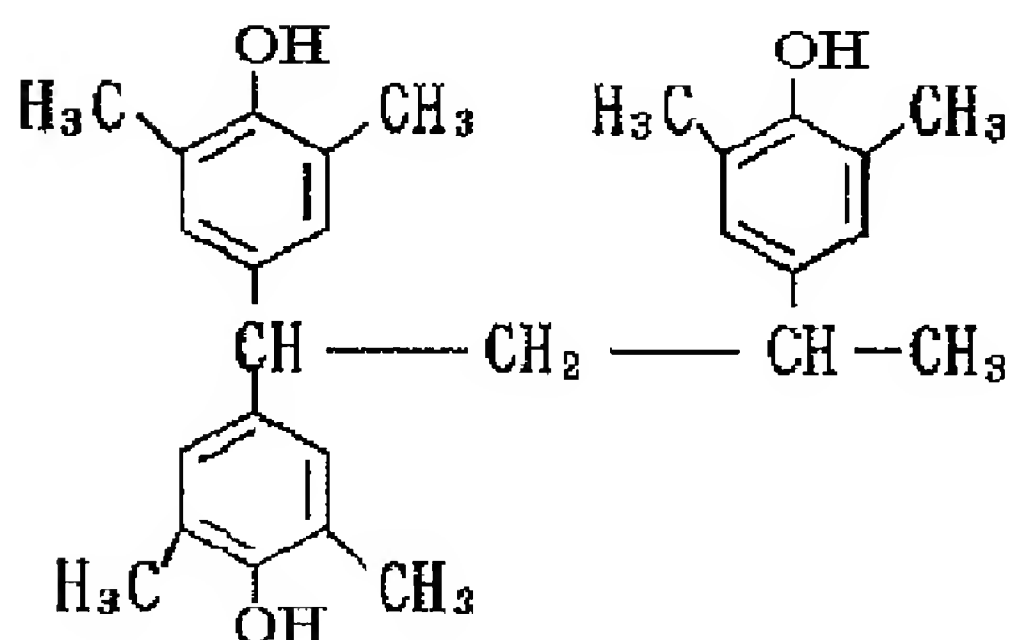
10



20



30



40

【0050】

本発明の（T）1分子中に酸分解性基を少なくとも2つ以上含有し、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する化合物はアルカリ可溶性基を含有することが好ましい。

アルカリ可溶性基としては水酸基、スルホン酸基、フェノール基、カルボン酸基、ヘキサフルオロイソプロパノール基〔 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$ 〕が挙げられる。好ましくはフェノール基、カルボキシ基、ヘキサフルオロイソプロパノール基であり、さらに好ましくはフェノール基、カルボキシ基である。

50

【0051】

酸分解性基は上記に挙げたアルカリ可溶性基中のOHの水素原子に代わる置換基であり、 $-C(R_{11a})(R_{12a})(R_{13a})$ 、 $-C(R_{14a})(R_{15a})(OR_{16a})$ 、 $-CO-OC(R_{11a})(R_{12a})(R_{13a})$ が好ましい。ここで、 $R_{11a} \sim R_{13a}$ は、それぞれ独立して、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基またはアリール基を表す。 R_{14a} および R_{15a} は、それぞれ独立して、水素原子またはアルキル基を表す。 R_{16a} は、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基またはアリール基を表す。尚、 R_{11a} 、 R_{12a} 、 R_{13a} のうちの2つ、または R_{14a} 、 R_{15a} 、 R_{16a} のうちの2つが結合して環を形成してもよい。

(T)成分の化合物は、たとえば、上記母核となる化合物を酸分解性基で保護することにより合成できる。 10

【0052】

なお、一般式(I)中の R_5 又は R_6 の場合、例えば以下のように、酸分解性基を有する基を変性により導入することもできる。



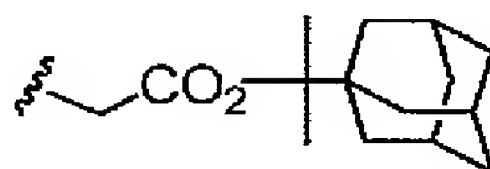
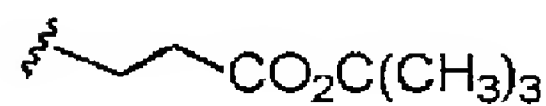
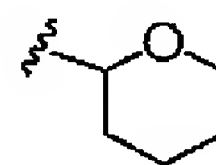
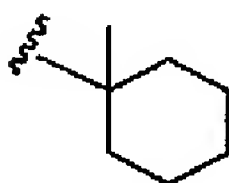
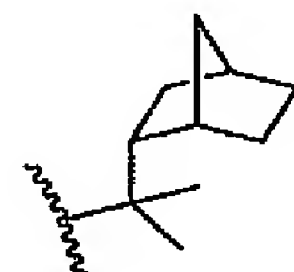
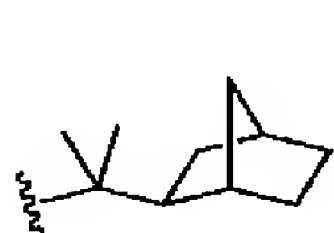
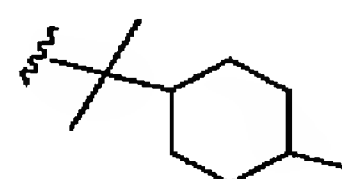
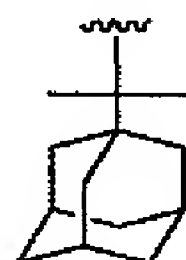
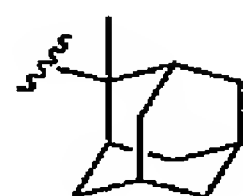
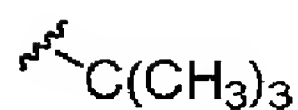
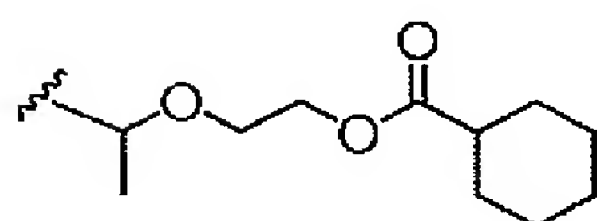
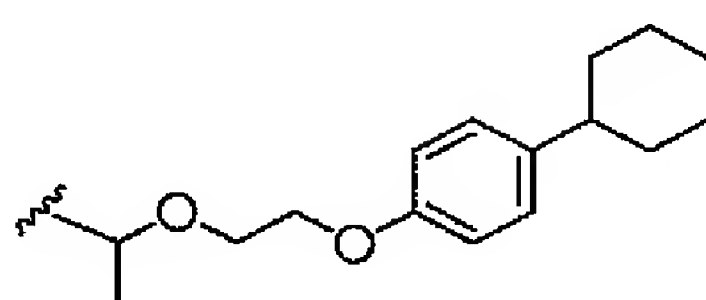
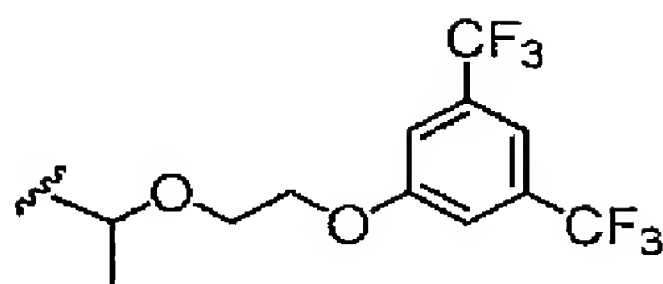
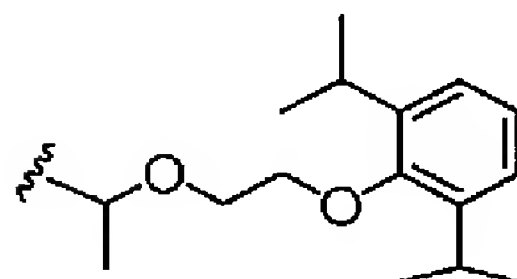
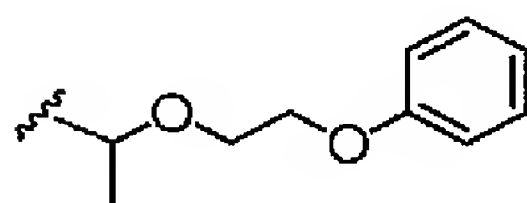
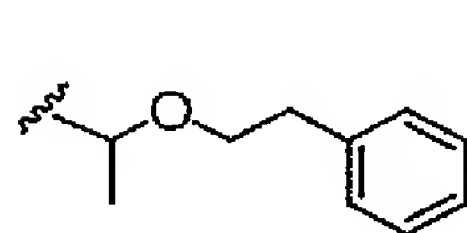
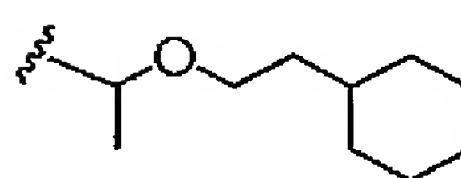
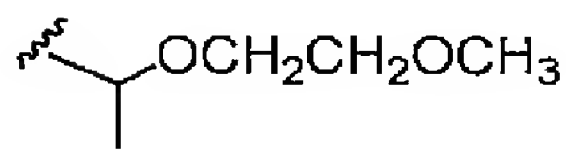
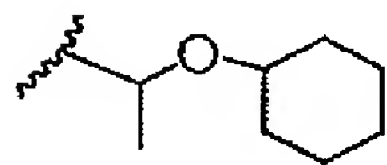
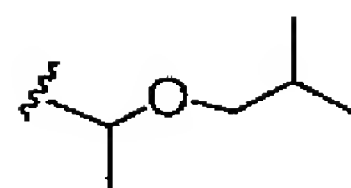
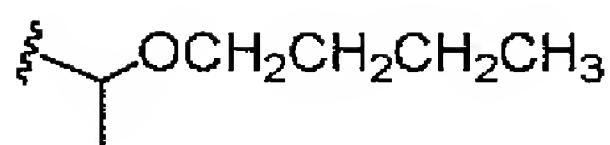
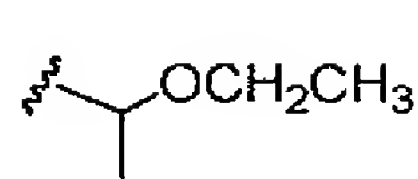
ここで、 R_{17a} および R_{18a} は、それぞれ独立して、水素原子またはアルキル基を表す。また、 p は1～4の整数である。

【0053】

以下に酸分解性基の好ましい具体例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

【0054】

【化 1 3】



【 0 0 5 5 】

(T) 成分の母核となる化合物の分子量は通常 200 ~ 5000、好ましくは 300 ~ 4000、さらに好ましくは 400 ~ 3000 である。(T) 成分の母核となる化合物は、例えば本州科学などから市販されており、これを用いることができる。また、各種フェノール化合物と各種アルデヒド、ケトンの縮合により合成することもできる。

【 0 0 5 6 】

(T) 成分の含有量は、レジスト組成物の固形分全量に対して、通常 50 質量% ~ 99.5 質量% であり、好ましくは 60 質量% ~ 99.0 質量%、さらに好ましくは 70 質量% ~ 98.0 質量% である。

【 0 0 5 7 】

10

20

30

40

50

本発明のレジスト組成物には、さらに樹脂（ポリマー）を加えても良い。添加する樹脂は（酸分解性基を含有しない）アルカリ可溶性樹脂か、酸分解性樹脂である。アルカリ可溶性樹脂としては *p*-ヒドロキシスチレンの単独重合体あるいは共重合体、（メタ）アクリル酸の単独重合体あるいは共重合体、*p*-(1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-ヒドロキシプロピル)スチレンの単独重合体あるいは共重合体が挙げられる。酸分解性樹脂としては上記アルカリ可溶性樹脂を酸分解性基で保護した樹脂が挙げられる。

【0058】

添加する樹脂の含有量は、レジスト組成物の固形分全量に対して通常1～50質量%、好ましくは5～40質量%、さらに好ましくは10～30質量%である。

【0059】

〔2〕活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物（B）

本発明のポジ型レジスト組成物に用いられる、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（以下、「酸発生剤」と呼ぶ場合がある。）について以下に説明する。

本発明に於いて使用可能な酸発生剤としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使われている活性光線又は放射線の照射により酸を発生する公知の化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0060】

たとえば、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等のオニウム塩、有機ハロゲン化合物、有機金属／有機ハロゲン化合物、*o*-ニトロベンジル型保護基を有する酸発生剤、イミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、ジスルホン化合物を挙げることができる。

【0061】

また、これらの活性光線又は放射線の照射により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物、たとえば、米国特許第3,849,137号、独国特許第3914407号、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。

【0062】

さらに米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【0063】

上記使用可能な活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に用いられるものについて以下に説明する。

【0064】

（1）下記の一般式（PAG1）で表されるヨードニウム塩、又は一般式（PAG2）で表されるスルホニウム塩。

【0065】

【化14】



（PAG1）

（PAG2）

【0066】

ここで式 Ar^1 、 Ar^2 は各々独立にアリール基を示す。アリール基が有してよい置換基としては、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基

10

20

30

40

50

、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、メルカプト基及びハロゲン原子が挙げられる。

【0067】

R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} は各々独立に、アルキル基、アリール基を示す。好ましくは、炭素数6～14のアリール基、炭素数1～8のアルキル基及びそれらの置換誘導体である。

好ましい置換基としては、アリール基に対しては炭素数1～8のアルコキシ基、炭素数1～8のアルキル基、ニトロ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基及びハロゲン原子であり、アルキル基に対しては炭素数1～8のアルコキシ基、カルボキシ基、アルコシカルボニル基である。

【0068】

Z^- は非求核性アニオンを示し、例えば BF_4^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 SiF_6^{2-} 、 ClO_4^- 、 $CF_3SO_3^-$ 等のパーフルオロアルカンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、置換ベンゼンスルホン酸アニオン、ナフタレン-1-スルホン酸アニオン等の縮合多核芳香族スルホン酸アニオン、アントラキノンスルホン酸アニオン、スルホン酸基含有染料、パーフルオロアルキルカルボン酸アニオン、アルキルカルボン酸アニオン、安息香酸アニオン等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0069】

また R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} のうちの2つ及び Ar^1 、 Ar^2 はそれぞれの単結合又は置換基を介して結合してもよい。

【0070】

具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0071】

ジフェニルヨードニウムドデシルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-トリフルオロメチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムカンファースルホネート。

【0072】

トリフェニルスルホニウムドデシルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム-2, 4, 6-トリメチルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム-2, 4, 6-トリイソプロピルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムパーフルオロオクタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムパーフルオロノナンスルホネート、トリフェニルスルホニウムカンファースルホネート、トリフェニルスルホニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム-3, 4-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホネート。

【0073】

一般式(PAG1)、(PAG2)で示される上記オニウム塩は公知であり、例えば米国特許第2,807,648号及び同4,247,473号、特開昭53-101,331号等に記載の方法により合成することができる。

一般式(PAG1)、(PAG2)で示される酸発生剤のうち、上記具体例以外のものを以下に挙げる。

【0074】

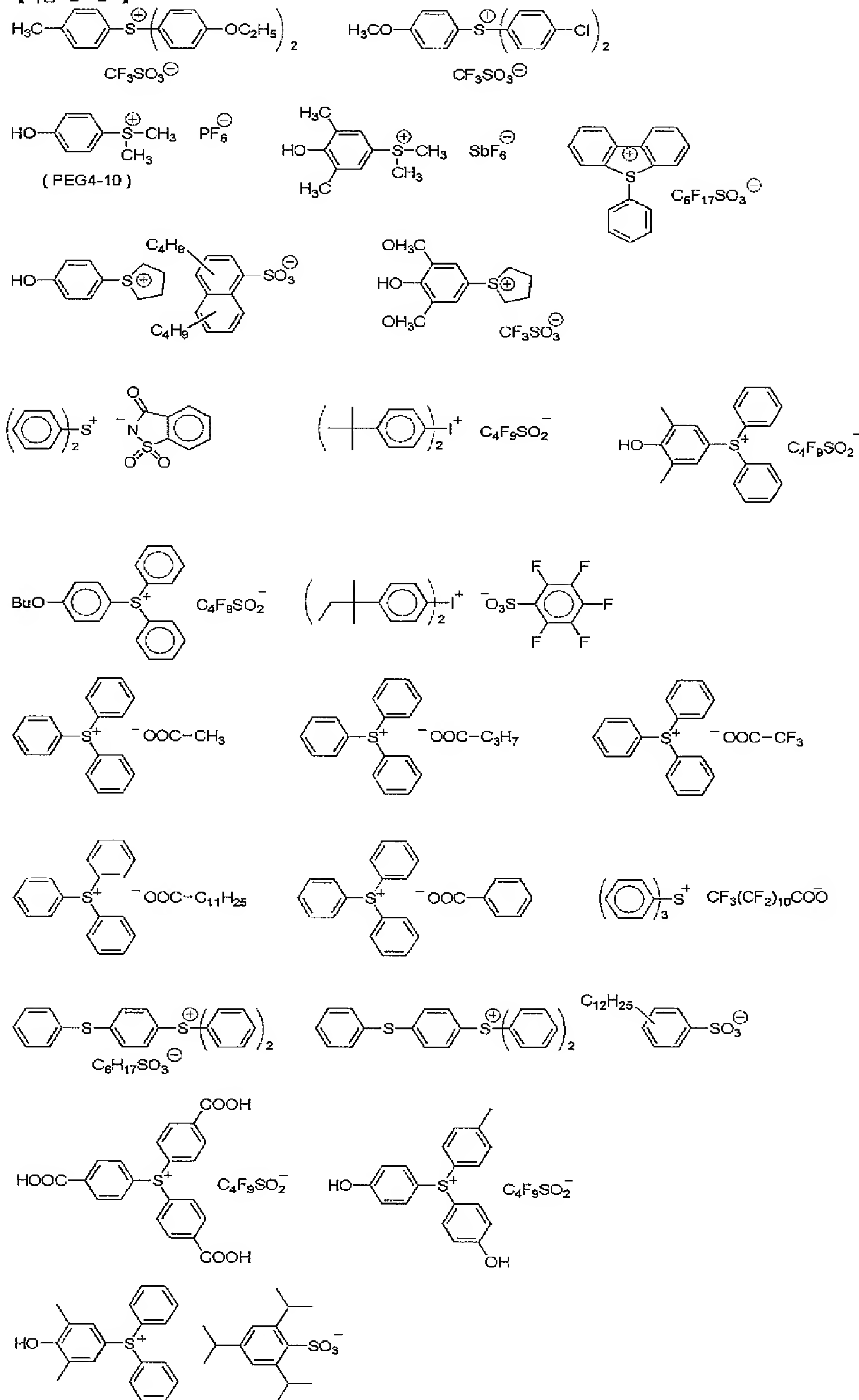
10

20

30

40

【化 1 5】



10

20

30

40

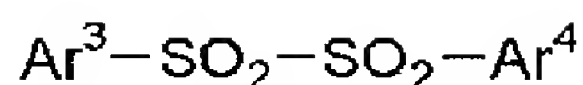
【0075】

(2) 下記一般式 (PAG 3) で表されるジスルホン誘導体又は一般式 (PAG 4) で表されるイミノスルホネート誘導体。

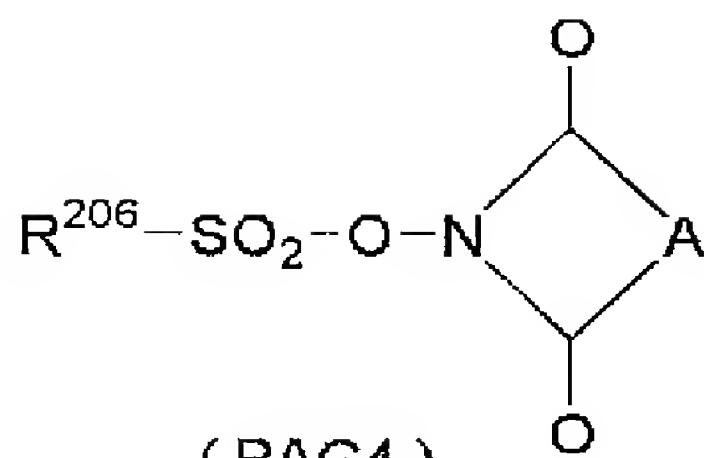
【0076】

50

【化 1 6】



(PAG3)



(PAG4)

【0077】

式中、 Ar^3 、 Ar^4 は各々独立にアリール基を示す。

10

R^{206} はアルキル基、アリール基を示す。Aはアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。

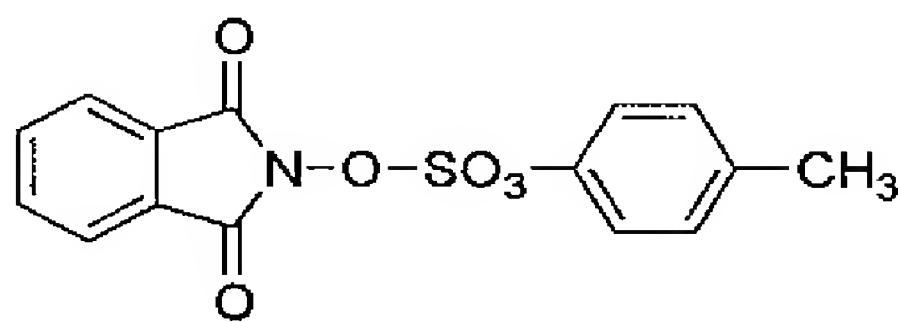
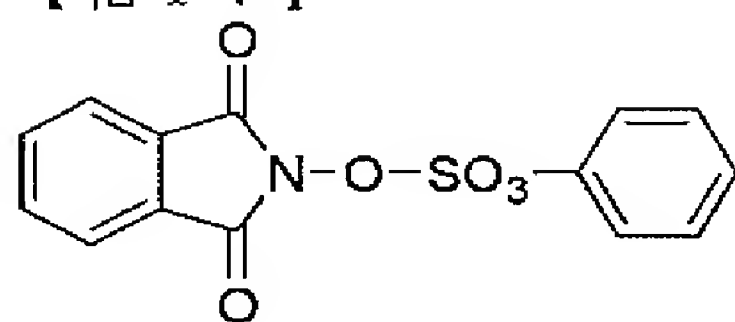
具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0078】

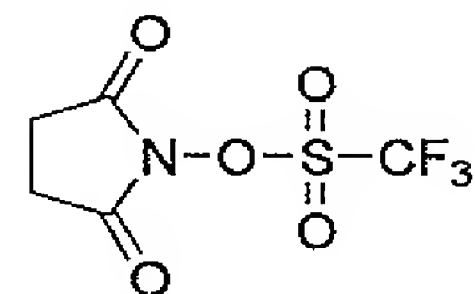
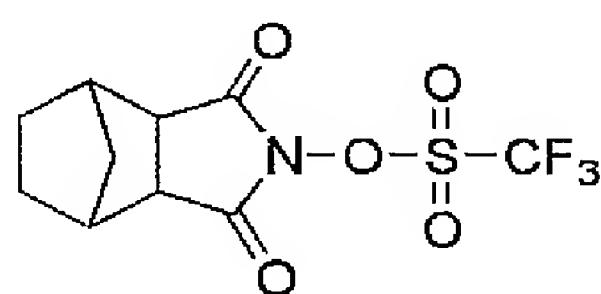
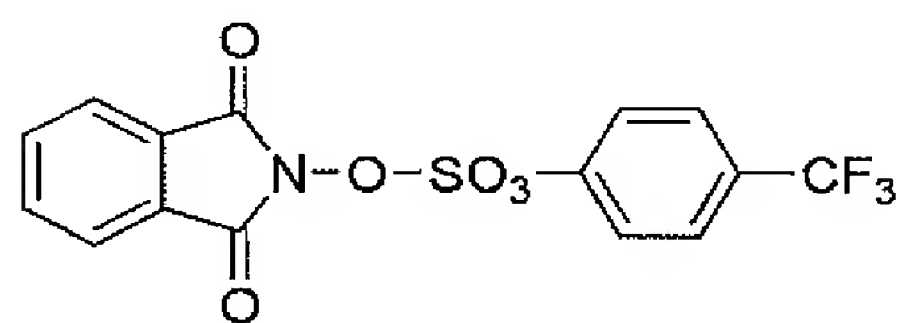
ビス(トリル)ジスルホン、ビス(4-メトキシフェニル)ジスルホン、ビス(4-トリフルオロメチルフェニル)ジスルホン、フェニル-4-イソプロピルフェニルジスルホン。

【0079】

【化 1 7】



20



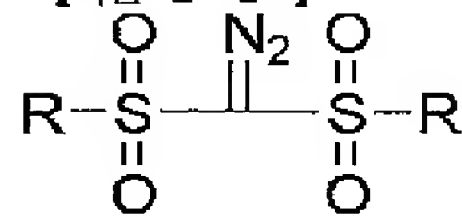
30

【0080】

(3) 下記一般式(PAG5)で表されるジアゾジスルホン誘導体。

【0081】

【化 1 8】



(PAG5)

【0082】

ここでRは、アルキル基又はシクロアルキル基、あるいはアリール基を表す。

具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0083】

ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2,4-ジメチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(トリルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン。

【0084】

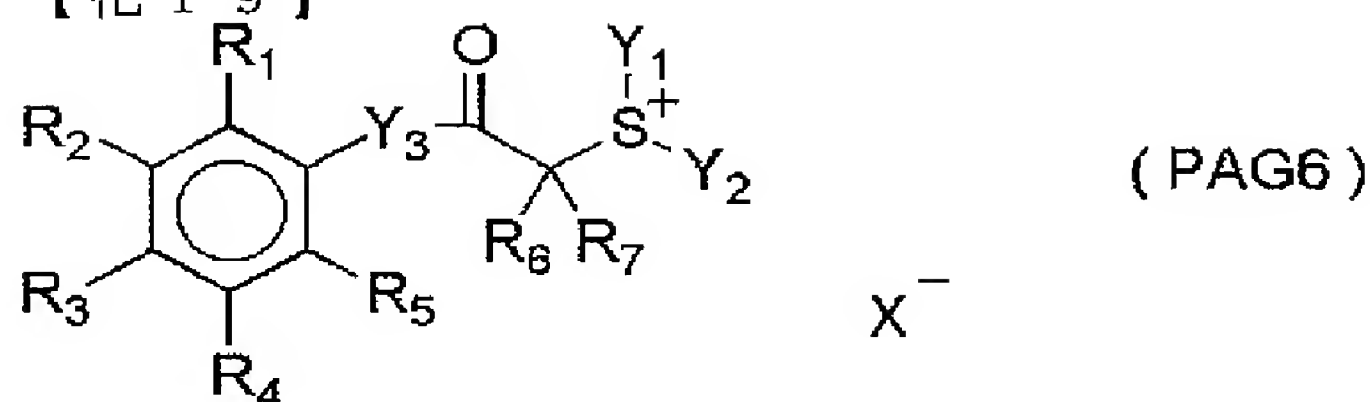
(4) また、酸発生剤として、下記一般式(PAG6)で表されるフェナシルスルホニウム誘導体も使用することができる。

40

50

【 0 0 8 5 】

【 化 1 9 】



【 0 0 8 6 】

ここで $R_1 \sim R_5$ は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、ハロゲン原子、アルキルオキシカルボニル基又はアリール基を表し、 $R_1 \sim R_5$ のうち少なくとも2つ以上が結合して環構造を形成してもよい。

R_6 及び R_7 は、水素原子、アルキル基、シアノ基又はアリール基を表す。

Y_1 及び Y_2 は、アルキル基、アリール基、アラルキル基又はヘテロ原子を含む芳香族基を表し、 Y_1 と Y_2 とが結合して環を形成してもよい。

Y_3 は、単結合または2個の連結基を表す。

X^- は、上記(PAG1)中の Z^- と同義である。

R_1 から R_5 の少なくとも1つと Y_1 又は Y_2 の少なくとも一つが結合して環を形成してもよいし、 R_1 から R_5 の少なくとも1つと R_6 又は R_7 の少なくとも1つが結合して環を形成してもよい。

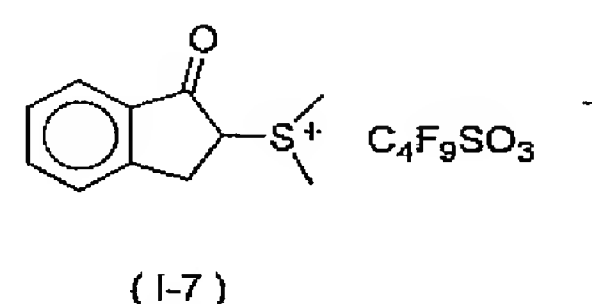
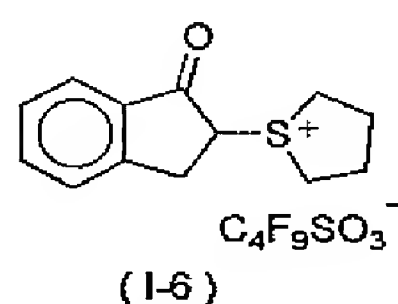
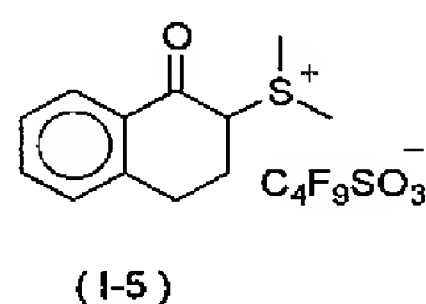
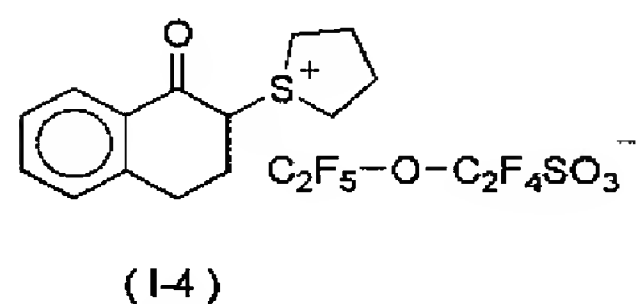
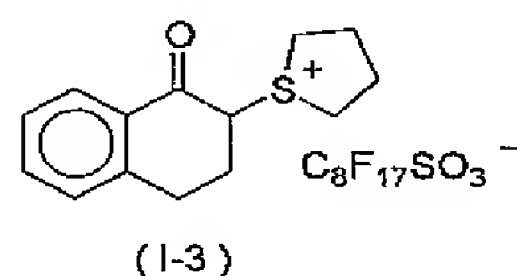
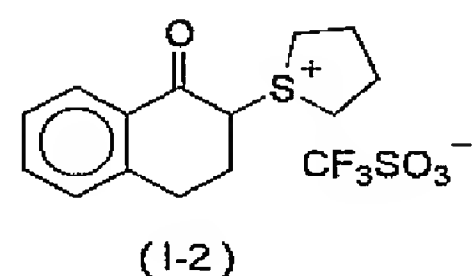
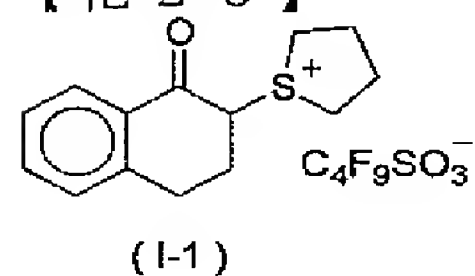
R_1 から R_7 のいずれか、若しくは、 Y_1 又は Y_2 のいずれかの位置で、連結基を介して結合し、(PAG6)の構造を2つ以上有していてもよい。

【 0 0 8 7 】

以下に、(PAG6)で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【 0 0 8 8 】

【 化 2 0 】



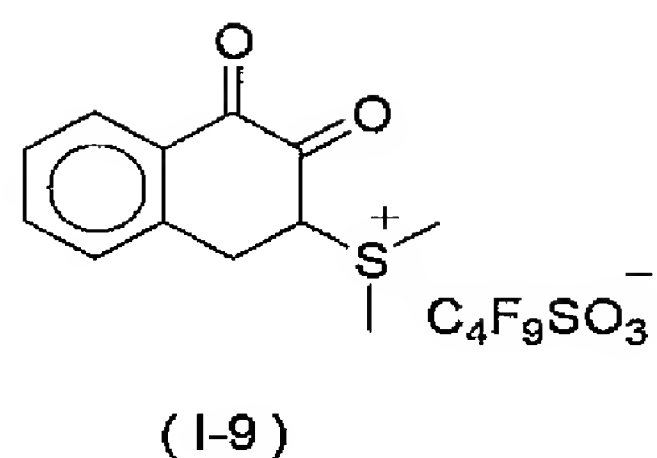
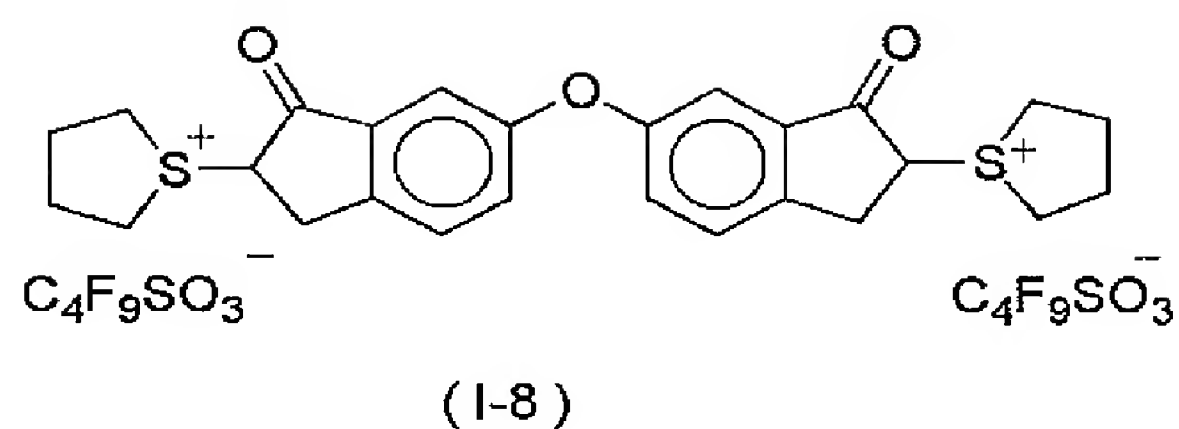
【 0 0 8 9 】

10

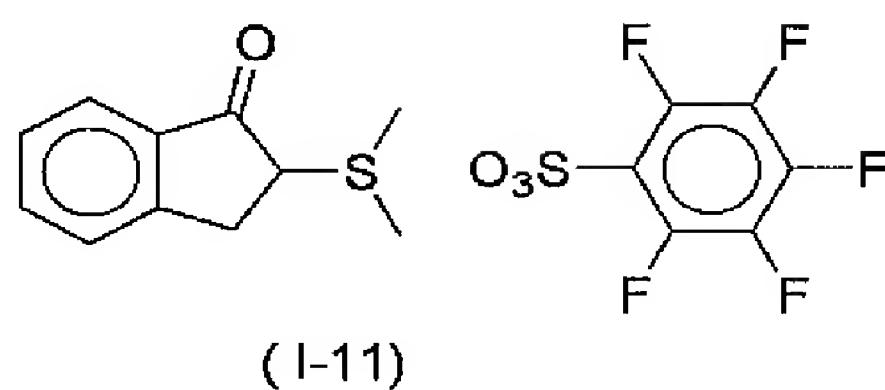
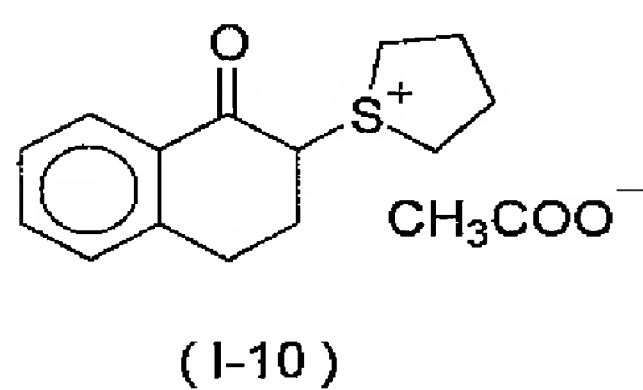
20

30

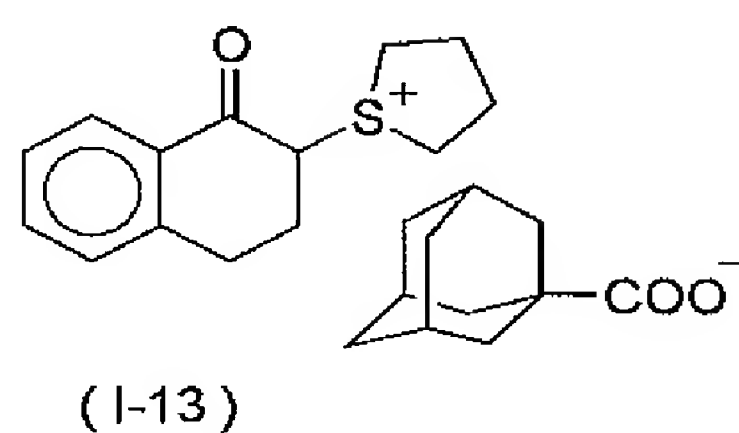
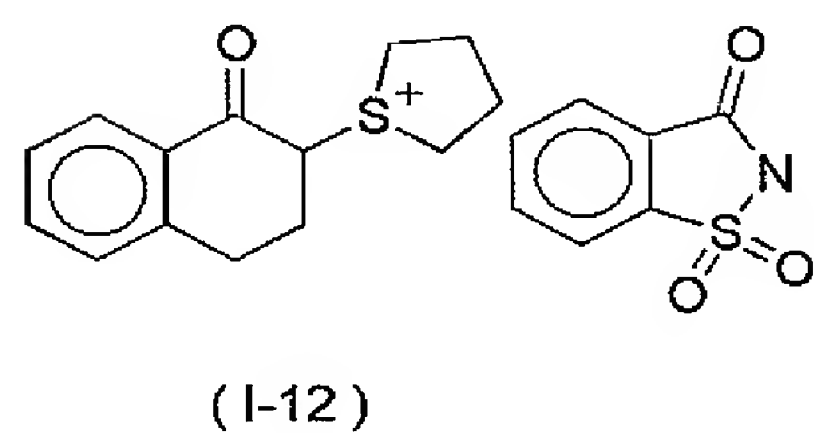
【化 2 1】



10

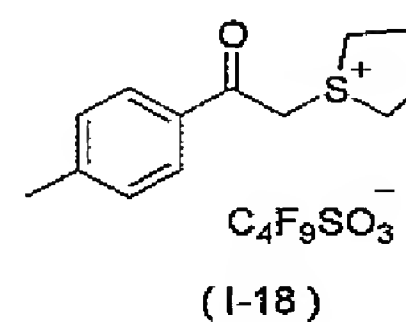
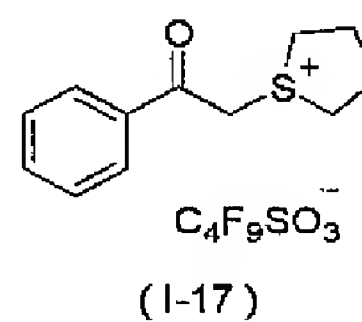
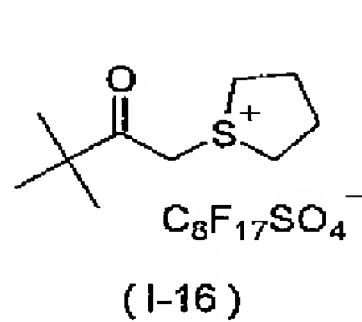
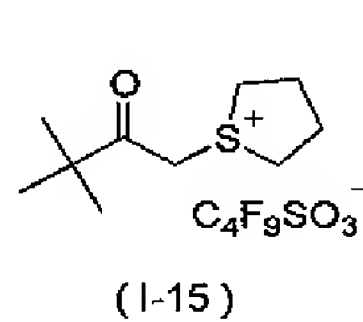
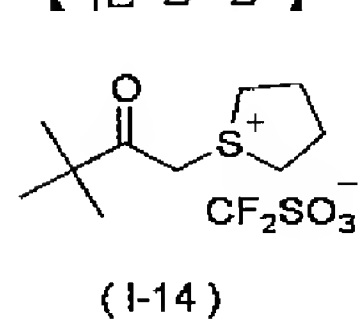


20

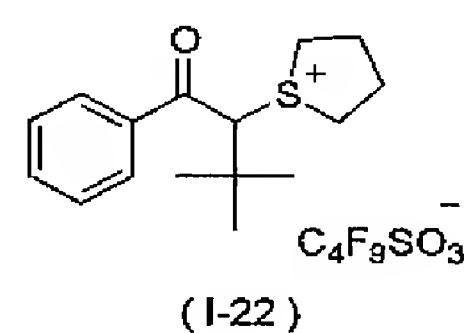
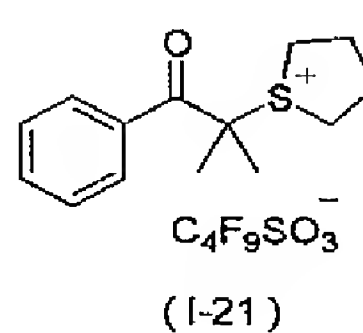
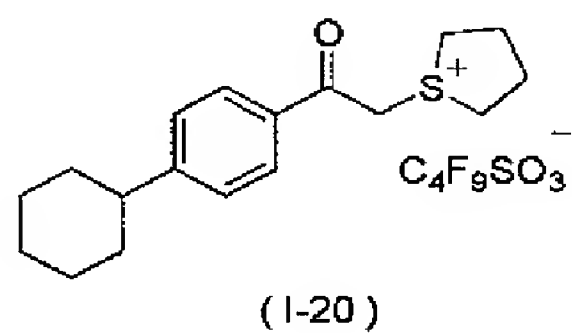
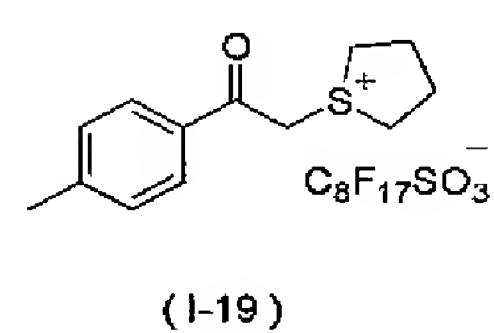


【 0 0 9 0 】

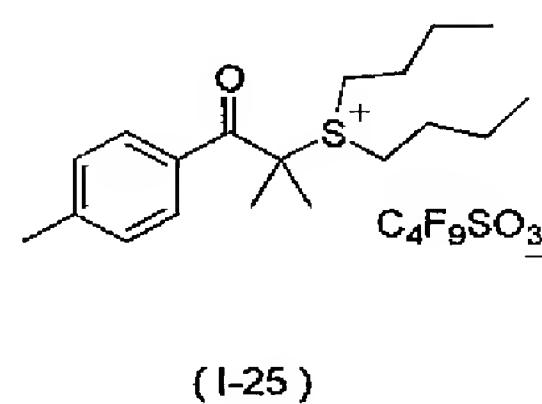
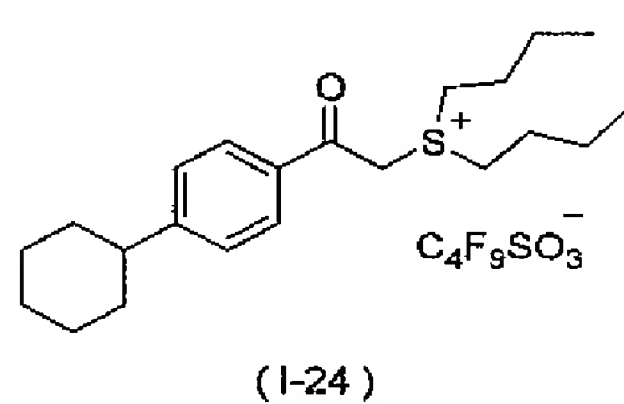
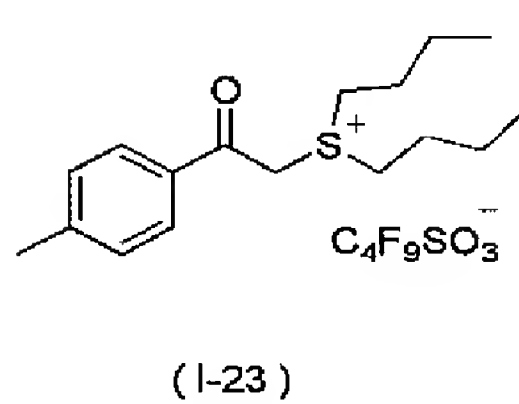
【化 2 2】



30



40

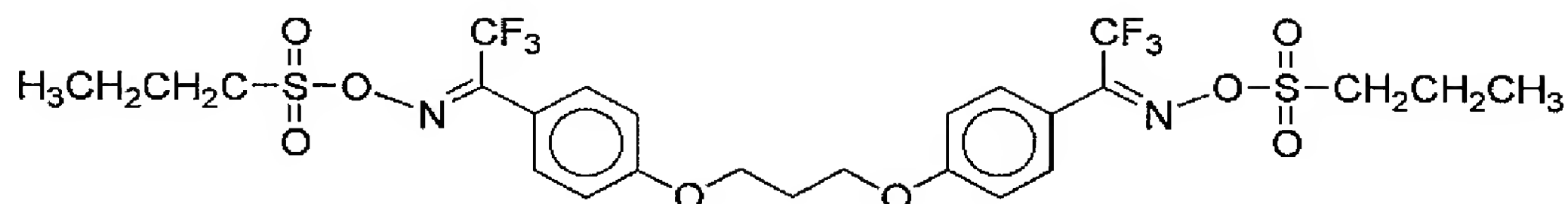
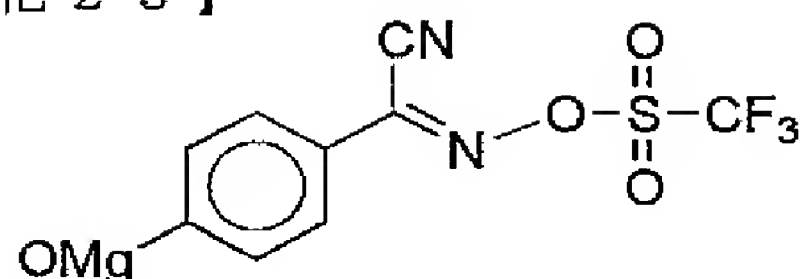


【 0 0 9 1 】

その他の酸発生剤の例を以下に挙げる。

【 0 0 9 2 】

【化 2 3】



10

【0093】

(B) 成分としては、上記の (PAG 1)、(PAG 2)、(PAG 6) が好ましく、より好ましくは (PAG 1)、(PAG 2) である。

【0094】

(B) 成分としては、活性光線または放射線の作用により有機スルホン酸を発生する化合物〔以下 (B 1) と呼ぶ場合もある〕が好ましい。

【0095】

20

(B) 成分として、上記 (B 1) に加えさらに活性光線または放射線の作用によりカルボン酸を発生する化合物〔以下 (B 2) と呼ぶ場合もある〕を含有することが好ましい。

(B 1) 成分と (B 2) 成分を併用することにより、感度、解像力等の諸性能を向上させることができる。(B 2) 成分としては、(PAG 1)、(PAG 2)、(PAG 6) 中の対アニオン Z^- 、 X^- がカルボン酸アニオンとなっているものが挙げられる。

(B 1) 成分 / (B 2) 成分の質量比は、通常 99.9 / 0.1 ~ 50 / 50、好ましくは 99 / 1 ~ 60 / 40、より好ましくは 98 / 2 ~ 70 / 30 である。

【0096】

(B 1) 成分および (B 2) 成分の化合物は、1 種単独で又は 2 種以上を組み合わせで使用することができる。

30

【0097】

これらの活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の添加量は、組成物中の固形分を基準として、通常、感度の点から 0.001 質量%以上、膜形状の点から 40 質量%以下で用いられ、好ましくは 0.1 ~ 10 質量%、更に好ましくは 0.1 ~ 10 質量%の範囲で使用される。

【0098】

〔3〕含窒素塩基性化合物 (C)

本発明においては、含窒素塩基性化合物を用いることが、解像力などの性能向上、保存安定性の向上などの観点から好ましい。

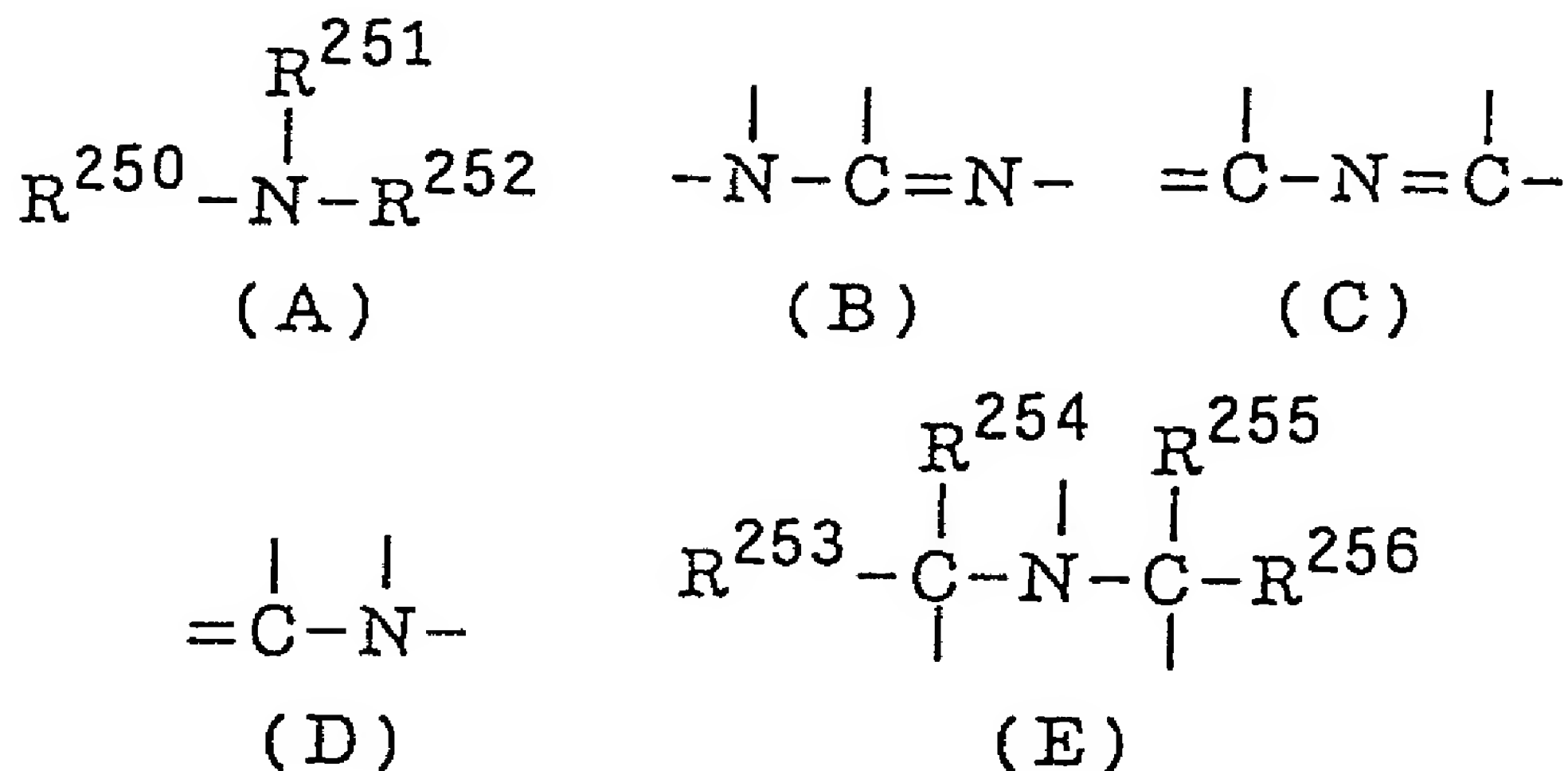
本発明で用いることができる好ましい含窒素塩基性化合物とは、フェノールよりも塩基性の強い化合物である。

40

好ましい化学的環境として、下記式 (A) ~ (E) の構造を挙げることができる。式 (B) ~ (E) は、環構造の一部であってもよい。

【0099】

【化 2 4】



10

【0100】

ここで、 R^{250} 、 R^{251} 及び R^{252} は、同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数 1 ～ 20 個のアルキル基、炭素数 1 ～ 20 個のアミノアルキル基、炭素数 1 ～ 20 個のヒドロキシアルキル基又は炭素数 6 ～ 20 個のアリール基を表し、ここで、 R^{251} と R^{252} は、互いに結合して環を形成してもよい。

20

R^{253} 、 R^{254} 、 R^{255} 及び R^{256} は、同一でも異なってもよく、炭素数 1 ～ 6 個のアルキル基を表す。

更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を 2 個以上有する含窒素塩基性化合物であり、特に好ましくは、アミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。

【0101】

好ましい具体例としては、グアニジン、アミノピリジン、アミノアルキルピリジン、アミノピロリジン、インダゾール、イミダゾール、ピラゾール、ピラジン、ピリミジン、プリン、イミダゾリン、ピラゾリン、ピペラジン、アミノモルフォリン、アミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。これらの化合物は置換基を有して良く、好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。

30

【0102】

特に好ましい化合物として、グアニジン、1, 1-ジメチルグアニジン、1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジン、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、N-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、4, 5-ジフェニルイミダゾール、2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2, 4-ジアミノピリミジン、4, 6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリンな

40

50

どが挙げられるがこれに限定されるものではない。

【0103】

また、テトラアルキルアンモニウム塩型の含窒素塩基性化合物も用いることができる。これらの中では、特に炭素数1~8のテトラアルキルアンモニウムヒドロキシド（テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラ（n-ブチル）アンモニウムヒドロキシド等）が好ましい。

これらの含窒素塩基性化合物は、単独であるいは2種以上一緒に用いられる。

【0104】

酸発生剤と含窒素塩基性化合物の組成物中の使用割合は、（酸発生剤の総量）／（含窒素塩基性化合物）（モル比）＝2.5～300であることが好ましい。該モル比が2.5 10未満では低感度となり、解像力が低下する場合があります、また、300を越えると露光後加熱処理までの経時でレジストパターンの太りが大きくなり、解像力も低下する場合がある。（酸発生剤）／（含窒素塩基性化合物）（モル比）は、好ましくは5.0～200、更に好ましくは7.0～150である。

【0105】

〔4〕界面活性剤類

本発明においては、界面活性剤類を用いることができ、製膜性、パターンの密着性、現像欠陥低減等の観点から好ましい。

【0106】

界面活性剤の具体的としては、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等の 20 30ノニオン系界面活性剤、エフトップEF301、EF303、EF352（新秋田化成（株）製）、メガファックF171、F173（大日本インキ化学工業（株）製）、フロラードFC430、FC431（住友スリーエム（株）製）、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106（旭硝子（株）製）、トロイゾルS-366（トロイケミカル（株）製）等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP341（信越化学工業（株）製）やアクリル酸系もしくはメタクリル酸系（共）重合ポリフローNo.75、No.95（共栄社油脂化学工業（株）製）等を挙げることができる。これらの界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分100質量部当たり、通常、2質量部以下、好ましくは1質量部以下である。 40

これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

【0107】

尚、界面活性剤としては、フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤（フッ素系界面活性剤及びシリコン系界面活性剤、フッ素原子と珪素原子の両方を含む界面活性剤）のいずれか、あるいは2種以上を含むことが好ましい。

これらの界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号公報、特開昭61-226746号公報、特開昭61-226745号公報、特開昭62-170950号公報、特開昭63-34540号公報、特開平7-230165号公報、特開平8-62834号公報、特開平9-54432号公報、特開平9-5988号公報、特開2002-27 50

7862号公報、米国特許第5405720号明細書、同5360692号明細書、同5529881号明細書、同5296330号明細書、同5436098号明細書、同5576143号明細書、同5294511号明細書、同5824451号明細書記載の界面活性剤を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。

使用できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430、431(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、R08(大日本インキ化学工業(株)製)、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)製)等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

10

【0108】

また、界面活性剤としては、上記に示すような公知のもの他に、テロメリゼーション法(テロマー法ともいわれる)もしくはオリゴメリゼーション法(オリゴマー法ともいわれる)により製造されたフルオロ脂肪族化合物から導かれたフルオロ脂肪族基を有する重合体を用いた界面活性剤を用いることが出来る。フルオロ脂肪族化合物は、特開2002-90991号公報に記載された方法によって合成することが出来る。

フルオロ脂肪族基を有する重合体としては、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート及び/又は(ポリ(オキシアルキレン))メタクリレートとの共重合体が好ましく、不規則に分布しているものでも、ブロック共重合していてもよい。また、ポリ(オキシアルキレン)基としては、ポリ(オキシエチレン)基、ポリ(オキシプロピレン)基、ポリ(オキシブチレン)基などが挙げられ、また、ポリ(オキシエチレンとオキシプロピレンとオキシエチレンとのブロック連結体)やポリ(オキシエチレンとオキシプロピレンとのブロック連結体)基など同じ鎖長内に異なる鎖長のアルキレンを有するようなユニットでもよい。さらに、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート(又はメタクリレート)との共重合体は2元共重合体ばかりでなく、異なる2種以上のフルオロ脂肪族基を有するモノマーや、異なる2種以上の(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート(又はメタクリレート)などを同時に共重合した3元系以上の共重合体でもよい。

20

例えば、市販の界面活性剤として、メガファックF178、F-470、F-473、F-475、F-476、F-472(大日本インキ化学工業(株)製)を挙げることができる。さらに、 C_6F_{13} 基を有するアクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート(又はメタクリレート)との共重合体、 C_6F_{13} 基を有するアクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシエチレン))アクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシプロピレン))アクリレート(又はメタクリレート)との共重合体、 C_8F_{17} 基を有するアクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート(又はメタクリレート)との共重合体、 C_8F_{17} 基を有するアクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシエチレン))アクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシプロピレン))アクリレート(又はメタクリレート)との共重合体、などを挙げることができる。

30

40

【0109】

界面活性剤の使用量は、ポジ型レジスト組成物全量(溶剤を除く)に対して、好ましくは0.0001~2質量%、より好ましくは0.001~1質量%である。

【0110】

〔6〕その他の成分

本発明のポジ型レジスト組成物には必要に応じて、さらに、染料、光塩基発生剤などを含有させることができる。

【0111】

1. 染料

本発明においては、染料を用いることができる。

50

好適な染料としては油性染料及び塩基性染料がある。具体的にはオイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505（以上オリエント化学工業株式会社製）、クリスタルバイオレット（CI42555）、メチルバイオレット（CI42535）、ローダミンB（CI45170B）、マラカイトグリーン（CI42000）、メチレンブルー（CI52015）等を挙げることができる。

【0112】

2. 光塩基発生剤

本発明の組成物に添加できる光塩基発生剤としては、特開平4-151156号、同4-162040号、同5-197148号、同5-5995号、同6-194834号、同8-146608号、同10-83079号、欧州特許622682号に記載の化合物が挙げられ、具体的には、2-ニトロベンジルカルバメート、2,5-ジニトロベンジルシクロヘキシルカルバメート、N-シクロヘキシル-4-メチルフェニルスルホンアミド、1,1-ジメチル-2-フェニルエチル-N-イソプロピルカーバメート等が好適に用いることができる。これらの光塩基発生剤は、レジスト形状などの改善を目的とし添加される。

【0113】

3. 溶剤類

本発明のレジスト組成物は、上記各成分を溶解する溶剤に溶かして支持体上に塗布する。全レジスト成分の固形分濃度として、通常2~30質量%とすることが好ましく、3~25質量%がより好ましい。

ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、γ-ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、ビルビン酸プロピル、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶媒を単独あるいは混合して使用する。

【0114】

本発明のレジスト組成物は基板上に塗布され、薄膜を形成する。この塗布膜の膜厚は、0.05~4.0μmが好ましい。

【0115】

本発明においては、必要により、市販の無機あるいは有機反射防止膜を使用することができる。更にレジスト上層に反射防止膜を塗布して用いることもできる。

【0116】

レジストの下層として用いられる反射防止膜としては、チタン、二酸化チタン、窒化チタン、酸化クロム、カーボン、アモルファスシリコン等の無機膜型と、吸光剤とポリマー材料からなる有機膜型のいずれも用いることができる。前者は膜形成に真空蒸着装置、CVD装置、スパッタリング装置等の設備を必要とする。有機反射防止膜としては、例えば特公平7-69611号記載のジフェニルアミン誘導体とホルムアルデヒド変性メラミン樹脂との縮合体、アルカリ可溶性樹脂、吸光剤からなるものや、米国特許5294680号記載の無水マレイン酸共重合体とジアミン型吸光剤の反応物、特開平6-118631号記載の樹脂バインダーとメチロールメラミン系熱架橋剤を含有するもの、特開平6-118656号記載のカルボン酸基とエポキシ基と吸光基を同一分子内に有するアクリル樹脂型反射防止膜、特開平8-87115号記載のメチロールメラミンとベンゾフェノン系吸光剤からなるもの、特開平8-179509号記載のポリビニルアルコール樹脂に低分子吸光剤を添加したもの等が挙げられる。

10

20

30

40

50

【0117】

また、有機反射防止膜として、ブリューワーサイエンス社製のDUV30シリーズや、DUV-40シリーズ、シプレー社製のAR-2、AR-3、AR-5等の市販の有機反射防止膜を使用することもできる。

【0118】

精密集積回路素子の製造などにおいてレジスト膜上へのパターン形成工程は、基板（例：シリコン/二酸化シリコン被覆基板、ガラス基板、ITO基板、石英/酸化クロム被覆基板等）上に、本発明のポジ型レジスト組成物を塗布し、次にX線、電子線、イオンビーム又はEUVを照射し、加熱、現像、リンス、乾燥することにより良好なレジストパターンを形成することができる。

10

【0119】

本発明のレジスト組成物のアルカリ現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、*n*-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類、等のアルカリ類の水溶液（通常0.1～20質量%）を使用することができる。更に、上記アルカリ類の水溶液にイソプロピルアルコール等のアルコール類、ノニオン系等の界面活性剤を適当量

20

添加して使用することもできる。

これらの現像液の中で好ましくは第四アンモニウム塩、更に好ましくは、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、コリンである。

アルカリ現像液のpHは、通常10.0～15.0である。

【実施例】

【0120】

以下、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明の内容がこれにより限定されるものではない。

【0121】

〔合成例〕

(i) バインダー (T-1) の合成

反応容器中で下記に示すフェノール化合物 (1) 35.74 g (0.05 mol) をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（以下PGMEAと省略）200 gに溶解し、この溶液を60℃、20 mmHgまで減圧して約40 gの溶剤を系中に残存している水と共に留去した。20℃まで冷却し、保護反応剤 (1) 49.75 g (0.18 mol)、*p*-トルエンスルホン酸 2.5 gを添加し、室温にて2時間攪拌した。その後、トリエチルアミン 3.0 gを添加して中和し、酢酸エチル 50 g、水 50 gにより洗浄操作を3回行った。その後、溶媒量を調整して (T) 成分化合物であるバインダー (T-1) の30質量%の溶液を得た。1Hおよび13C-NMR解析から、全フェノール性OHに対する保護率は59.3%であった。

40

【0122】

(ii) バインダー (T-3) の合成

反応容器中に下記に示すフェノール化合物 (1) 35.74 g (0.05 mol)、PGMEA 200 g、炭酸カリウム 41.46 g (0.05 mol)、保護反応剤 (4) (ブromo酢酸 *t*-Buエステル) 40.96 g (0.21 mol)を加え、反応溶液を100℃に加熱した。3時間攪拌した後反応溶液を室温まで放冷し、0.1 N-HCl水溶液を加え中和し、酢酸エチル 50 ml、蒸留水 50 mlを加え洗浄を行った。その後、溶媒量を調整してバインダー (T-3) の30質量%の溶液を得た。1Hおよび13C-NMR解析から、全フェノール性OHに対する保護率は68.8%であった。

【0123】

50

(iii) バインダー (T-5) の合成

反応容器中に下記に示すフェノール化合物 (2) 34.04 g (0.05 mol)、PGMEA 150 ml、トリエチルアミン 25.04 g (0.2475 mol)、4-ジメチルアミノピリジン 2.0 g を加えて攪拌した。その後、保護反応剤 (5) (ジ-tert-ブチルジカーボネート) 54.02 g (0.2475 mol) のテトラヒドロフラン 100 ml 溶液を 2 時間かけて滴下した。滴下後さらに 3 時間攪拌した後、0.1 N の HCl 水溶液で中和し、酢酸エチル 50 ml、蒸留水 50 ml で洗浄、抽出を行った。有機層を分離した後、溶媒量を調整してバインダー (T-5) の 30 質量% の溶液を得た。¹H および ¹³C-NMR 解析から、全フェノール性 OH に対する保護率は 74.3% であった。

【0124】

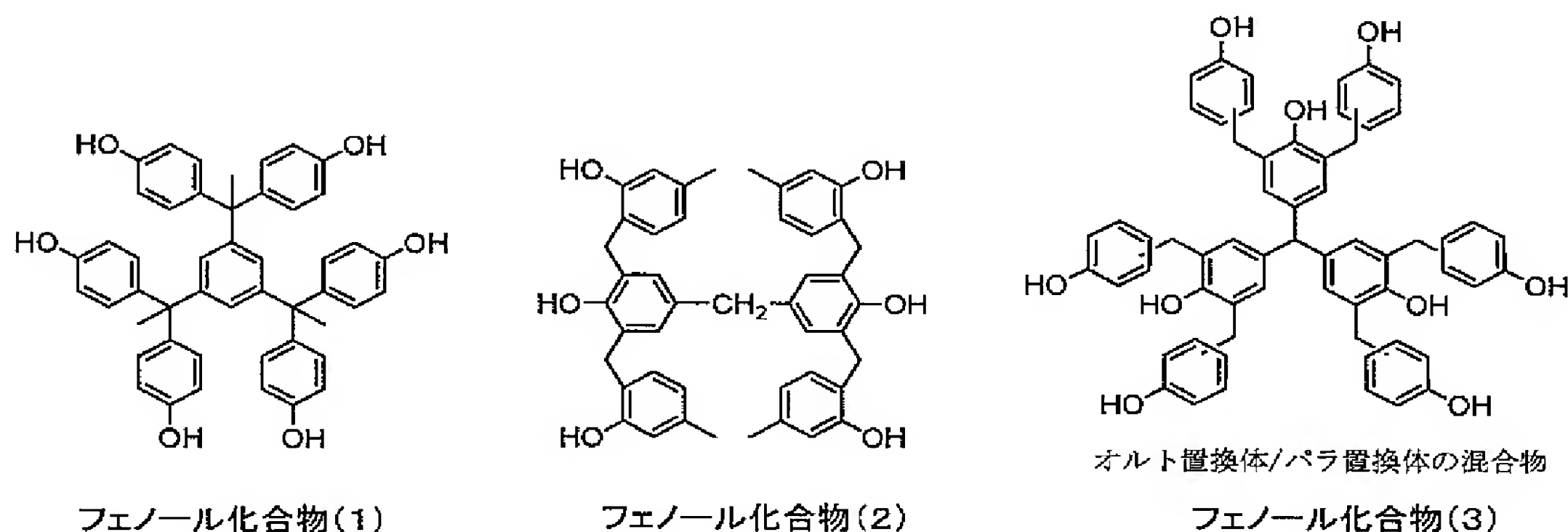
使用するフェノール化合物、保護反応剤を変更する以外は上記合成例と同様の方法でバインダー (T-2)、(T-4)、(T-6) ~ (T-8) を得た。

【0125】

以下に、フェノール化合物 (1) ~ (3)、保護反応剤 (1) ~ (5) の構造を示す。

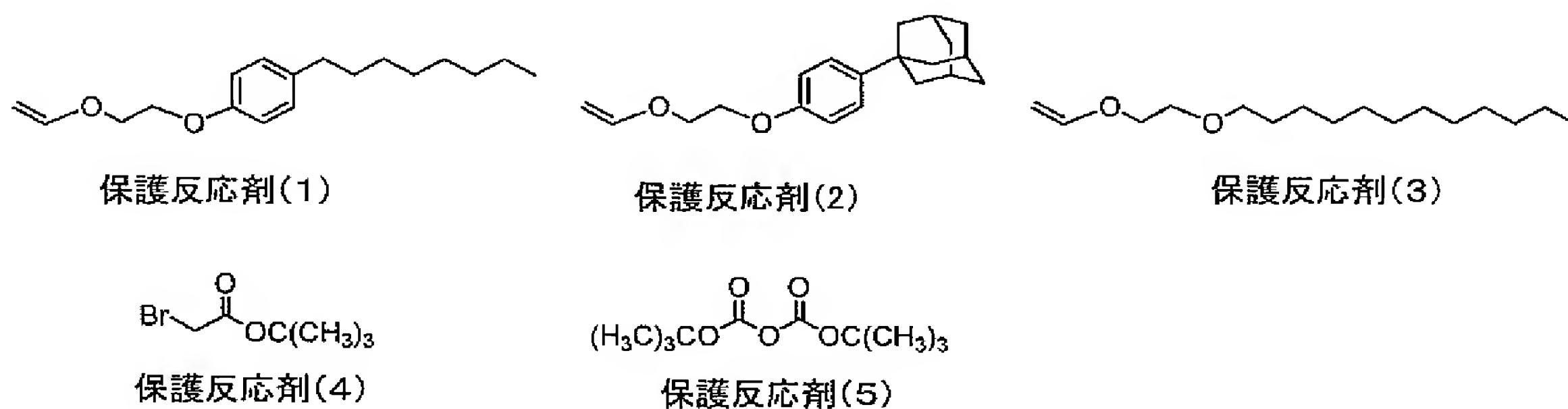
【0126】

【化25】



【0127】

【化26】



【0128】

保護反応剤 (1) ~ (3) を用いた場合、フェノール化合物 (1) ~ (3) 中のフェノール性 OH がアセタールで保護されることになる。また保護反応剤 (4) を用いた場合、フェノール化合物 (1) ~ (3) 中のフェノール性 OH が tert-ブトキシカルボニルメチルで保護されることになる。また保護反応剤 (5) を用いた場合、フェノール化合物 (1) ~ (3) 中のフェノール性 OH が tert-ブトキシカルボニルで保護されることになる。

【0129】

フェノール化合物 (1) ~ (3) および保護反応剤 (1) ~ (5) は、いずれも入手容易であるか常法を用いて合成できる。

【0130】

合成したバインダーに使用した母核フェノール化合物、保護反応剤及び保護率を表 1 に纏めて示す。

10

20

30

40

50

【 0 1 3 1 】

【 表 1 】

表1

バインダー	母核 フェノール 化合物	母核フェノール 化合物の分子量	保護 反応剤	保護率 (全フェノールOH に対するモル%)
T-1	(1)	714.84	(1)	59.3
T-2	(1)	714.84	(3)	78.2
T-3	(1)	714.84	(4)	68.8
T-4	(2)	680.83	(2)	64.6
T-5	(2)	680.83	(5)	74.3
T-6	(3)	929.06	(1)	54.8
T-7	(3)	929.06	(2)	60.7
T-8	(3)	929.06	(4)	62.2

10

【 0 1 3 2 】

20

〔実施例 1 ～ 1 8 及び比較例 1 ～ 5 〕

(i) レジスト組成物の調製

本発明のバインダー： 0 . 9 4 8 g (レジスト中固形分の 9 4 . 5 %)

添加樹脂：下記表 2 に示す量 (ただし本発明のバインダーと置き換えて添加)

酸発生剤： 0 . 0 5 g (レジスト中固形分の 5 . 0 %)

有機塩基性化合物： 0 . 0 0 3 g (レジスト中固形分の 0 . 3 %)

界面活性剤： 0 . 0 0 2 g (レジスト中固形分の 0 . 2 % : レジスト液全体の 9 9 . 7 p p m)

を下記表 2 に示す溶剤に溶解させ、固形分濃度が 5 . 0 質量 % の溶液を調製した。この溶液を 0 . 1 μ m のテフロンフィルターで濾過し、実施例 1 ～ 1 8 のポジ型レジスト液を得た。

30

また、バインダーを比較バインダーに置き換え、あるいはバインダー濃度を変えて上記と同様の方法で比較例 1 ～ 5 のポジ型レジスト液を得た。

【 0 1 3 3 】

(ii) パターン作製および評価 (E B)

上記のように調製したポジ型レジスト液をスピンコータを利用して、ヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコンウエハー上に均一に塗布し、 1 2 0 $^{\circ}$ C 9 0 秒間加熱乾燥を行い、膜厚 0 . 3 μ m のポジ型レジスト膜を形成した。このレジスト膜に対し、電子線描画装置 ((株) 日立製作所製 H L 7 5 0 、加速電圧 5 0 K e V) を用いて電子線照射を行った。照射後に 1 1 0 $^{\circ}$ C 、 9 0 秒ベークし、 2 . 3 8 質量 % テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド (T M A H) 水溶液を用いて 6 0 秒間浸漬した後、 3 0 秒間、水でリンスして乾燥した。得られたパターンを下記の方法で評価した。

40

【 0 1 3 4 】

〔感度〕

得られたパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡 ((株) 日立製作所製 S - 4 3 0 0) を用いて観察した。 1 5 0 n m ライン (ライン : スペース = 1 : 1) を解像する時の最小照射エネルギーを感度とした。

【 0 1 3 5 】

〔解像力〕

上記の感度を示す照射量における限界解像力 (ラインとスペースが分離解像) を解像力

50

とした。

【0136】

[パターンプロファイル]

ライン幅 150 nm (ライン/スペース = 1 : 1) の部分の断面を SEM ((株) 日立製作所製 S-8840) で観察し、以下の基準で評価した。

A : パターン側壁と基板との角度、およびパターン側壁とパターン表面との角度がどちらも 90 ± 2 度である場合。

B : パターン側壁と基板との角度が 90 ± 2 度であるが、パターン側壁とパターン表面との角度が 85 度以上 88 度未満あるいは 92 度以上 95 度未満である場合。または、パターン側壁とパターン表面との角度が 90 ± 2 度であるが、パターン側壁と基板との角度が 85 度以上 88 度未満あるいは 92 度以上 95 度未満である場合。

10

C : パターン側壁と基板との角度、およびパターン側壁とパターン表面との角度がどちらも 85 度以上 88 度未満あるいは 92 度以上 95 度未満である場合。

D : パターン側壁と基板との角度が 85 度未満あるいは 95 度以上である場合、T-トップ形状が見られる場合またはパターン表面全体が丸くなっている場合。

【0137】

[ラインエッジラフネス]

上記の感度を示す照射量における 150 nm ラインパターンの長さ方向 $50 \mu\text{m}$ における任意の 30 点について、走査型電子顕微鏡 ((株) 日立製作所製 S-9220) を用いてエッジがあるべき基準線からの距離を測定し、標準偏差を求め、 3σ を算出した。

20

【0138】

(真空中 PED におけるラインエッジラフネスの評価 (EB))

上記のように作製したポジ型レジスト膜を塗布したシリコンウエハーを真空チャンバー内にセットし、上記電子線描画装置を用いて上記感度を示す照射量にて電子線照射、照射直後又は 3 時間後に、上記のように 110°C 、90 秒ベーク (加熱処理) した後、現像処理を行いラインパターンを得た。そして、電子線照射直後にベークを行い現像処理し得られた 150 nm ラインパターンと、電子線照射 3 時間後にベークを行い現像処理をし得られた 150 nm ラインパターンについて、上記と同様にラインエッジラフネスを評価した。以下の式からラインエッジラフネスの変化を算出した。

真空中 PED におけるラインエッジラフネス変化 = (電子線照射直後にベークを行い現像処理し得られた 150 nm ラインパターンのラインエッジラフネス) - (電子線照射 3 時間後にベークを行い現像処理をして得られた 150 nm ラインパターンのラインエッジラフネス)

30

【0139】

評価結果を表 2 に示す。

【0140】

【表 2】

表2

		組 成						評 価				
		バインダー (レジスト固形分 中の濃度/%)	添加樹脂 (質量/g) (レジスト 固形分中の 濃度/%)	酸発生剤 (質量比)	塩基 性化 合物	界面 活性 剤	溶剤 (質量比)	感度 (μC)	解像 力 (nm)	パター ン 形状	ライン エッジ ラフネス (nm)	真空中 PEDIにお けるライン エッジラフ ネス変化 (nm)
実 施 例	1	T-1(94.5)	—	B-1	N-2	D-2	S-1	3.5	85	B	4.3	0.2
	2	T-1(94.5)	—	B-1/B-3 (90/10)	N-2	D-2	S-1	3.5	80	B	4.1	0.1
	3	T-1(84.5)	A-1 (0.1) (10.0)	B-1	N-2	D-2	S-1	3.0	85	A	4.3	0.2
	4	T-2(94.5)	—	B-1	N-1	D-1	S-1	3.5	85	A	4.4	0.2
	5	T-3(94.5)	—	B-2	N-3	D-3	S-1	3.0	80	A	4.2	0.1
	6	T-4(94.5)	—	B-2	N-1	D-1	S-1	3.0	85	A	4.2	0.2
	7	T-4(94.5)	—	B-2	N-1	D-1	S-1/S-2 (80/20)	3.0	85	A	4.0	0.1
	8	T-4(84.5)	A-2 (0.1) (10.0)	B-2	N-1	D-1	S-1	2.5	85	A	4.1	0.1
	9	T-4(74.5)	A-2 (0.2) (20.0)	B-2	N-1	D-1	S-1	2.5	85	A	4.2	0.1
	10	T-4(64.5)	A-2 (0.3) (30.0)	B-2	N-1	D-1	S-1	3.0	85	A	4.4	0.2
	11	T-4(50.0)	A-2 (0.446) (44.5)	B-2	N-1	D-1	S-1	3.0	85	A	4.4	0.2
	12	T-5(94.5)	—	B-2	N-1	D-3	S-1	3.0	85	A	4.3	0.2
	13	T-6(94.5)	—	B-1	N-2	D-1	S-1	3.5	80	A	3.9	0.1
	14	T-7(94.5)	—	B-2	N-2	D-3	S-1	3.0	85	A	4.4	0.1
	15	T-8(94.5)	—	B-2	N-3	D-3	S-1/S-3 (90/10)	3.0	85	B	4.3	0.2
	16	T-8(79.5)	A-3 (0.15) (15.0)	B-2	N-3	D-3	S-1/S-3 (90/10)	3.0	85	A	4.3	0.1
	17	T-8(94.5)	—	B-1/B-4 /B-3 (70/20/10)	N-3	D-3	S-1/S-3 (90/10)	3.0	80	A	4.1	0.1
	18	T-8(84.5)	A-4 (0.1) (10.0)	B-2	N-3	D-4	S-1/S-2 (80/20)	3.0	80	A	3.9	0.1
比 較 例	1	H-1(94.5)	—	B-1	N-2	D-2	S-1	4.5	90	D	7.3	0.5
	2	H-1(84.5)	A-1 (0.1) (10.0)	B-1	N-2	D-2	S-1	4.5	90	C	6.9	0.5
	3	H-2(94.5)	—	B-1	N-2	D-2	S-1	5.0	95	D	7.5	0.6
	4	H-2(94.5)	—	B-1/B-3 (90/10)	N-2	D-2	S-1	5.0	95	D	7.7	0.6
	5	T-4(46.0)	A-2 (0.486) (48.5)	B-2	N-1	D-1	S-1	4.5	95	C	6.9	0.4

【0141】

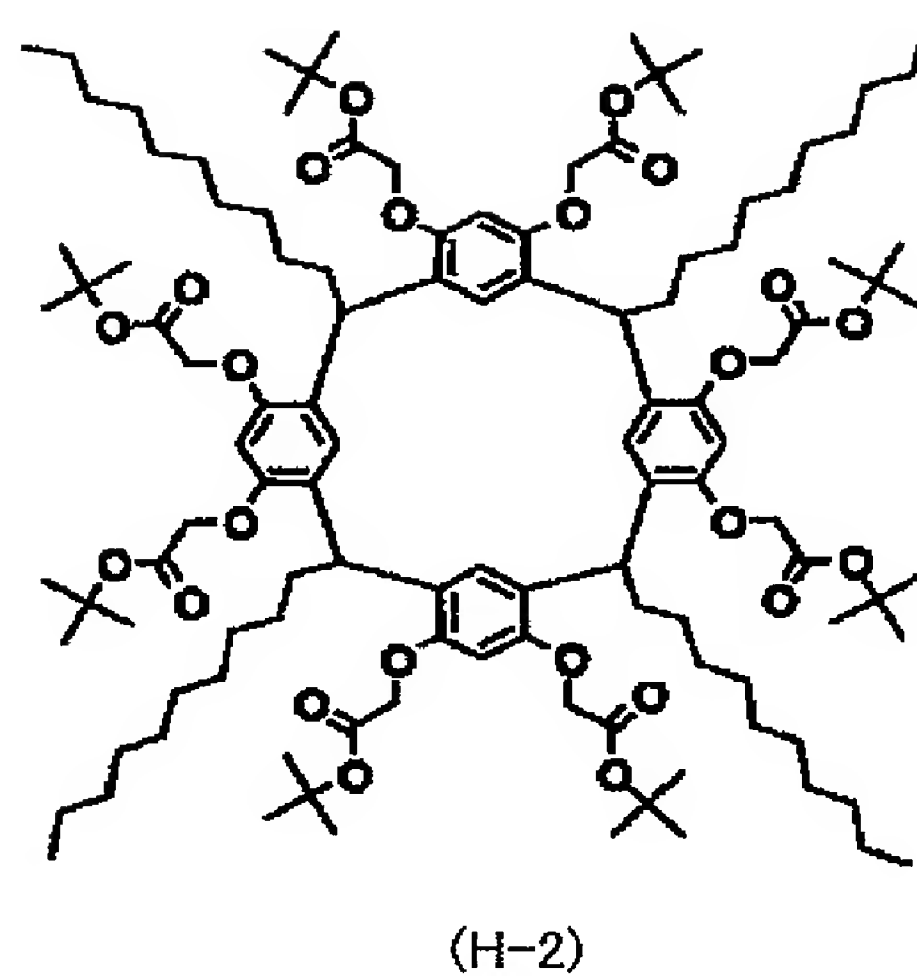
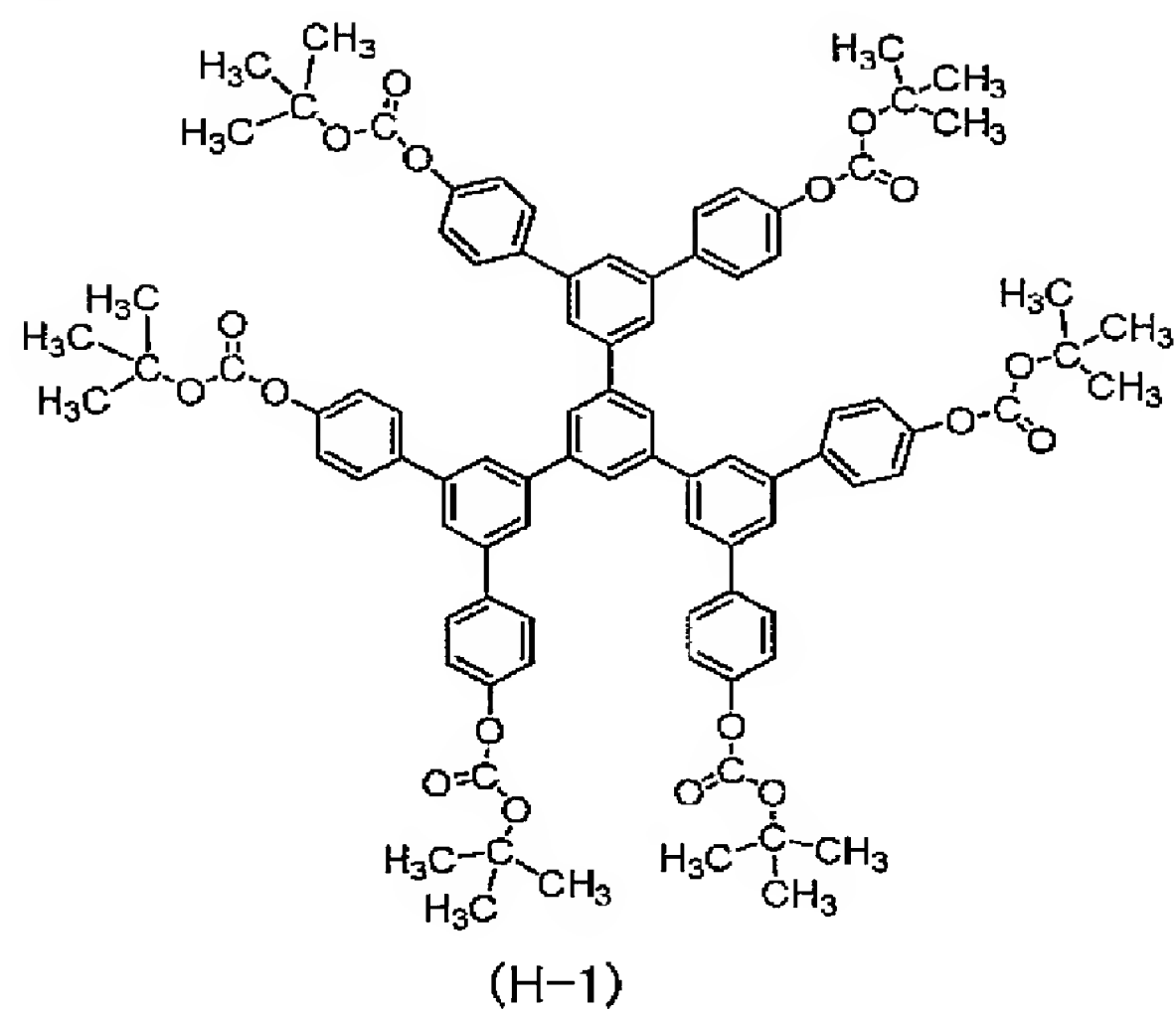
表2に示した略号を以下に示す。

【0142】

比較バインダー (H-1) 及び (H-2)

【0143】

【化 2 7】



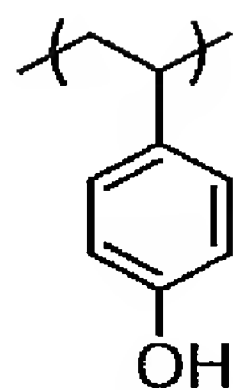
10

【 0 1 4 4 】

添加樹脂

【 0 1 4 5 】

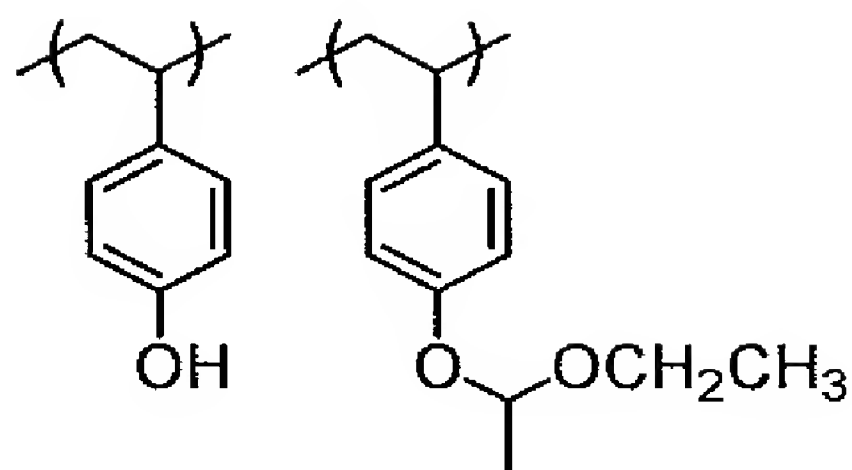
【化 2 8】



A-1

重量平均分子量: 7500

分散度: 1.08

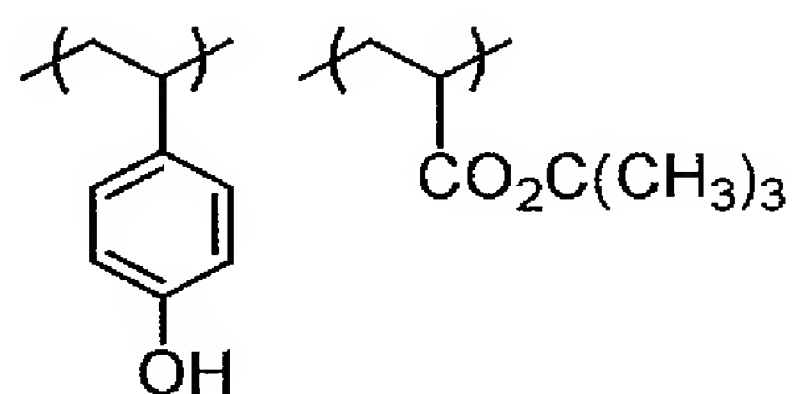


A-2

重量平均分子量: 7800

分散度: 1.08

アセタール保護率: 35mol%

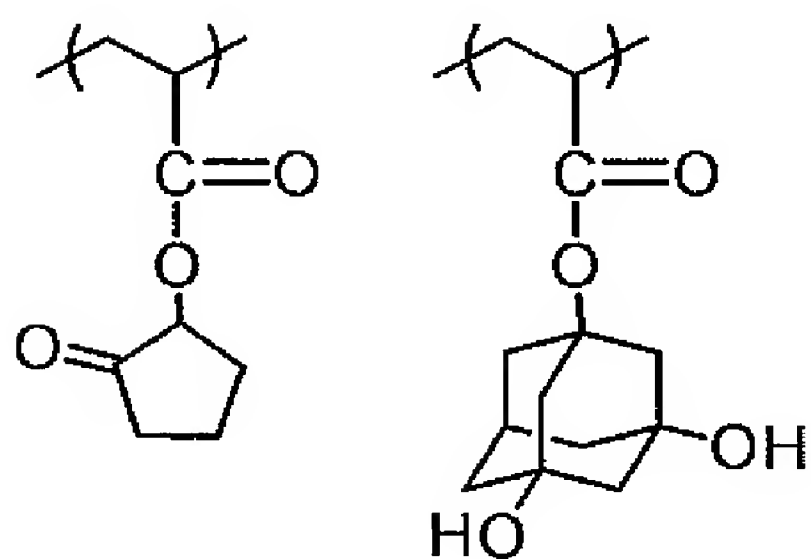


A-3

重量平均分子量: 13000

分散度: 1.57

組成比(左から): 64/36



A-4

重量平均分子量: 8600

分散度: 1.54

組成比(左から): 38/41/21

【0 1 4 6】

酸発生剤

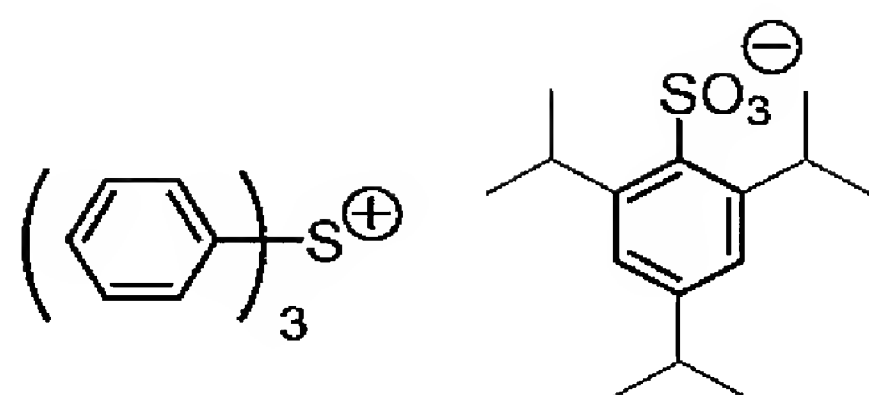
【0 1 4 7】

10

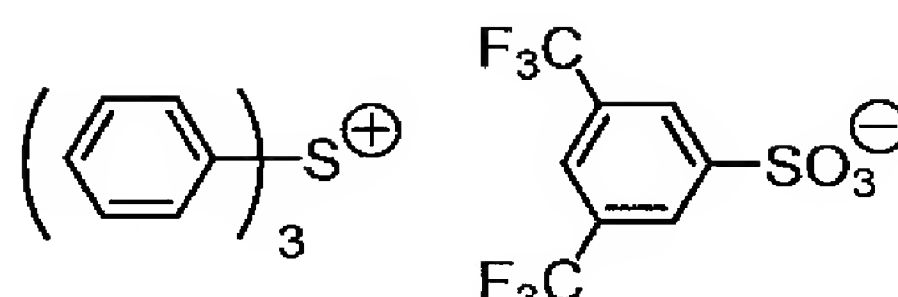
20

30

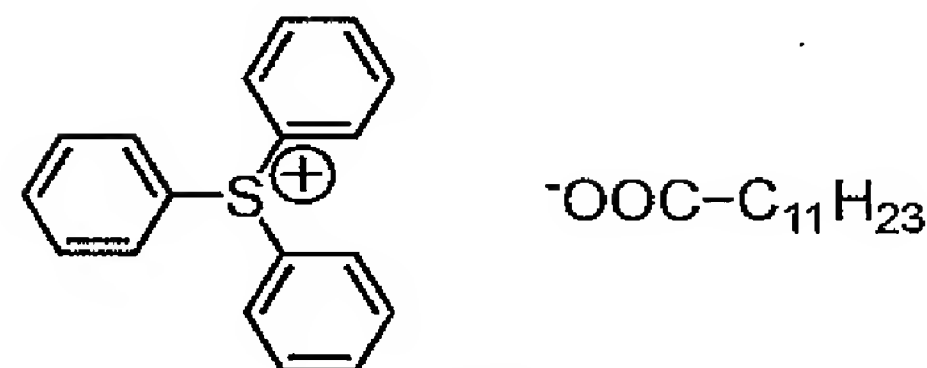
【化 2 9】



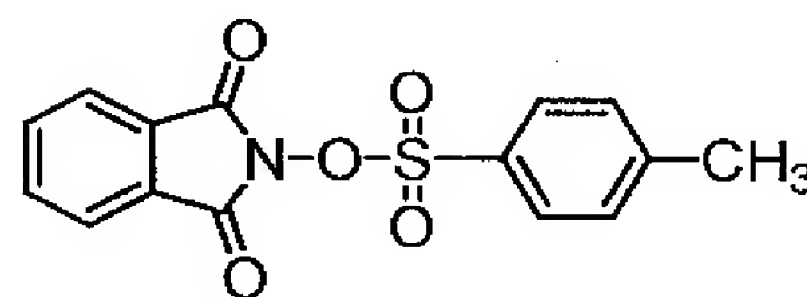
B-1



B-2



B-3



B-4

10

【 0 1 4 8】

塩基性化合物

N-1: トリオクチルアミン

N-2: 1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]-5-ノネン

N-3: 2, 4, 6-トリフェニルイミダゾール

20

【 0 1 4 9】

界面活性剤

D-1: メガファック F 1 7 6 (大日本インキ化学工業 (株) 製)

D-2: メガファック R 0 8 (大日本インキ化学工業 (株) 製)

D-3: トロイゾル S-3 6 6 (トロイケミカル (株) 製)

D-4: ポリオキシエチレンラウリルエーテル

【 0 1 5 0】

溶剤

S-1: プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

S-2: プロピレングリコールモノメチルエーテル

S-3: 乳酸エチル

30

【 0 1 5 1】

表 2 に示した結果から分るように、本発明のポジ型レジスト組成物は、感度、解像力、パターン形状、ラインエッジラフネスに関し優れた特性を示す。

【 0 1 5 2】

〔実施例 1 9 ~ 2 5 及び比較例 6 ~ 1 0〕

(パターン作製および評価 (EUV))

上記実施例 1、2、6、8、11、15、17 および比較例 1 ~ 5 の各レジスト組成物を用い、実施例 1 と同様の方法でレジスト膜を得た。但し、レジスト膜厚は $0.15 \mu\text{m}$ とした。得られたレジスト膜に EUV 光 (波長 13 nm) を用いて、露光量を $0 \sim 10.0 \text{ mJ}$ の範囲で 0.5 mJ ずつ変えながら面露光を行い、さらに 110°C 、90 秒ベークした。その後 2.38% テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド (TMAH) 水溶液を用いて、各露光量での溶解速度を測定し、感度曲線を得た。この感度曲線において、レジストの溶解速度が飽和するときの露光量を感度とし、また感度曲線の直線部の勾配から溶解コントラスト (γ 値) を算出した。 γ 値が大きいほど溶解コントラストに優れている。これらの結果をそれぞれ実施例 1 9 ~ 2 5 および比較例 6 ~ 1 0 とした。

40

評価結果を表 3 に示す。

【 0 1 5 3】

【表 3】

表3

		感度 (mJ/cm ²)	γ 値
実施例	19	2.0	9.3
	20	2.0	9.5
	21	2.0	9.5
	22	2.0	9.8
	23	2.0	9.6
	24	2.5	9.6
	25	2.5	10.1
比較例	6	5.0	7.8
	7	5.0	7.5
	8	5.5	7.7
	9	5.5	7.4
	10	4.5	7.8

10

20

【 0 1 5 4 】

表 3 に示した結果から分るように、本発明のポジ型レジスト組成物は、感度及び溶解コントラストに優れている。

フロントページの続き

(72)発明者 佐々木 知也

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA03 AB16 AB17 AC04 AC08 AD03 BE00 BE10
BG00 CC20 FA17